



TITLE:

有機金属気相成長法を用いた
ZnSeエピタキシャル成長層の化学
量論的組成とその物性に関する研
究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

森本, 恵造

CITATION:

森本, 恵造. 有機金属気相成長法を用いたZnSeエピタキシャル成長層の
化学量論的組成とその物性に関する研究. 京都大学, 1992, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1992-09-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3090697>

RIGHT:

有機金属気相成長法を用いたZnSe
エピタキシャル成長層の化学量論的
組成とその物性に関する研究

平成4年3月

森 本 恵 造

有機金属気相成長法を用いた ZnSe エピタキシャル成長層の化学量論的組成とその物性に関する研究

内容梗概

本論文は、著者が大阪府立放射線中央研究所、及び大阪府立大学 附属研究所において行った、有機金属気相成長法を用いた ZnSe エピタキシャル成長層の化学量論的組成とその物性に関する研究をまとめたもので、8 章より構成されている。以下、各章ごとに順をおって内容の梗概を述べる。

第 1 章 序論

本章では、発光ダイオードや半導体レーザに代表されるオプトエレクトロニクス分野を更に発展させるために、バンド端で青色発光が得られる ZnSe の基礎物性研究、特に、化学量論的組成からのずれと電気的、光学的特性との関連を調べるのが重要であることを述べ、本研究の意義を明らかにする。次に、有機金属気相成長法は組成と物性との関連を調べる上で、有力であることを述べる。また、デバイスに応用するために解決しなければならない問題点を歴史的背景及び現在の研究動向から示し、本研究の目的を明らかにする。

第 2 章 ZnSe の有機金属気相成長法

本章では、ジメチル亜鉛 $[(CH_3)_2Zn]$ 、略して DMZ とセレン化水素 (H_2Se) を原料とした有機金属気相成長法 (MOVPE 法) について述べる。一般に、これらの原料を使用した MOVPE 法では、原料間に気相中反応があるため、原料を分離供給し、基板直前で混合しなければならない、原料比や膜厚の制御性に問題があり欠点とされている。しかしながら、これらの原料系を使った MOVPE 法では、反応管の形状を工夫することにより、一回の成長実験で原料比が一樣に変化する条件下で ZnSe 層を作製でき、その結果、成長条件の再現性、基板処理や反応管内の清浄度の違いから生じる、異なった成長実験間の物性のバラツキを大幅に緩和でき、組成と物性との関連やドナー、アクセプター種の起源を調べる上で、大きな長所となることを述べる。一回の成長実験で作製した試料から、原料流量比依存性に関する情報が得られることを明らかにし、ある一定の条件下では成長速度が成長表面近傍の原料流量比の指標となり、異なった成長実験間の原料流量比の比較も可能であることを明らかにする。

第 3 章 原料流量比が物性に及ぼす影響

本章では、GaAs(100) 基板上に基板温度 350 °C で成長させた無添加 ZnSe エピタキシャル成

長層の電気的特性の温度依存性、発光特性、及び、 N_2 ガスによる N 添加効率の原料流量比依存性を明らかにする。これらの物性は相互に関連し、明確な原料流量比依存性を示すことを明らかにする。また、低温で不純物伝導が現れる試料のキャリアー濃度や移動度の温度依存性からドナー、アクセプター濃度を評価する方法を示す。ボルツマン方程式を繰り返し法で解き、電子移動度の温度依存性を解析し、積層欠陥等の拡張欠陥によるとと思われる散乱が室温付近の電子移動度に大きな影響を及ぼすことを示す。

第4章 原料流量比が組成に及ぼす影響

本章では、無添加 ZnSe エピタキシャル成長層の電気的特性の温度依存性から、ドナー、アクセプター濃度の原料流量比依存性を求め、発光特性や N 添加効率の原料流量比依存性をも考慮し、ドナー、アクセプター種の起源に付いて考察する。基板温度 350 °C で作製した場合は、原料流量比に依存して、ZnSe 層の組成が化学量論的組成からずれ、空孔型の格子欠陥が生成されることを明らかにする。また、不純物の添加効率が化学量論的組成からのずれを評価する手段となり得ること、化学量論的組成からのずれと電気的特性、発光特性は良く対応することを明らかにする。

第5章 成長温度が組成に及ぼす影響

本章では、一定の原料流量比で作製しても、基板温度が高くなるに従い、ZnSe の組成が Se 過剰になることを電気的特性の温度依存性、発光特性、 N_2 ガスによる N 添加効率、及び基板温度 400 °C でこれらの物性の原料流量比依存性から明らかにする。Zn 位置に入り易い I ~ III 族元素不純物は組成が Se 過剰になるほど、また Se 位置に入り易い V ~ VII 族元素不純物は Zn 過剰になるほど、結晶中に取り込まれ易いと思われるが、従来報告されている不純物の添加効率は、成長温度が高くなるに従って Se 過剰な組成になると仮定すれば、矛盾なく説明できることを明らかにする。

第6章 V 族の水素化物が ZnSe エピタキシャル成長層の物性に及ぼす影響

本章では、組成が Zn 過剰になるとされる成長条件下では、少量のアンモニアの添加で、浅い N アクセプターを有効に添加できることを示すと共に、低温の電子移動度が大幅に増加し、50 K 付近に現れる移動度の最大値が $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を越えるエピタキシャル層を $20 \mu\text{m/h}$ 以上の成長速度で作製できることを示す。また、ホスフィンやアルシンがエピタキシャル成長層に及ぼす影響を明らかにし、成長機構と炭素汚染の関連を考察する。

第7章 ヘテロ接合素子への応用とその特性

本章では、組成が Zn 過剰になれば低抵抗 n 型、Se 過剰になれば高抵抗になることを積極的に利用して、ヘテロ接合素子を作製し、得られた結果をまとめる。即ち、Zn 添加 p 型 GaAs 基板上に低抵抗 n 型 ZnSe 層をエピタキシャル成長させて作製した p-n ヘテロ接合素子と、Zn を添加していない GaAs 基板へは、成長中に Zn が拡散し、界面層が Se 過剰な組成に成り易いことを利用して作製した、n-i-n ヘテロ接合素子 (Si 添加 n 型 GaAs - 高抵抗 ZnSe - n 型 ZnSe) の発光特性等を調べると共に、簡便な方法により、安定な面発光をするヘテロ接合発光素子が得られることを明らかにする。

第8章 結論

本章では、各章で得られた主要な結果をまとめ、本研究で得られた成果が半導体工学の中で重要な分野であるオプトエレクトロニクスの発展に貢献したことを述べる。

論文の目次

内容梗概	1 - 3
第 1 章 序論	1
第 2 章 ZnSe の有機金属気相成長法	
2-1 緒言	7
2-2 本実験で用いた MOVPE 装置の特徴	8
2-3 原料の純度	11
2-4 GaAs 基板処理法	11
2-5 結晶性と表面モロロジー	12
2-6 成長速度と原料流量比	14
2-7 一回の成長実験で得られる原料流量比依存性	15
2-8 結語	17
第 3 章 原料流量比が物性に及ぼす影響	
3-1 緒言	18
3-2 電気的特性の原料流量比依存性	19
3-3 発光特性の原料流量比依存性	22
3-4 窒素ガスによる窒素添加効率の原料流量比依存性	25
3-5 電気的特性の解析	29
3-6 結語	33
第 4 章 原料流量比が組成に及ぼす影響	
4-1 緒言	34
4-2 無添加 ZnSe 層中のドナー、アクセプター濃度の原料流量比依存性	34
4-3 無添加 ZnSe 層中のドナー、アクセプター種の起源	34
4-4 化学量論的組成からのずれと電気的特性、発光特性	37
4-5 結語	38
第 5 章 成長温度が組成に及ぼす影響	
5-1 緒言	40
5-2 電気的特性、発光特性の基板温度依存性	40
5-3 高い基板温度での電気的特性、発光特性の原料流量比依存性	42
5-4 成長温度が組成と不純物添加効率に及ぼす影響	44

5-5 結語	46
第 6 章 V 族の水素化物が ZnSe エピタキシャル成長層に及ぼす影響	
6-1 緒言	47
6-2 電気的特性、発光特性に及ぼす影響	48
6-3 成長機構と炭素汚染	53
6-4 結語	56
第 7 章 ヘテロ接合素子への応用とその特性	
7-1 緒言	58
7-2 p-n ヘテロ接合素子	58
7-3 n-i-n ヘテロ接合素子	61
7-4 結語	63
第 8 章 結論	65
謝辞	70
参考文献	71
発表論文	78

光通信、光ディスクに代表されるオプトエレクトロニクス産業の誕生は、GaAsをはじめとするⅢ-V族半導体において、発光ダイオード(light-emitting diode 略して LED)や半導体レーザーが研究開発されたことに端を発している。これらの発光素子が多方面に応用されるに従い、より一層の機能拡大が強く求められている。青色LEDの実用化はその一つである。青色LEDはすでに実用されている赤、緑色LEDと組み合わせることにより、薄型カラー表示装置ができるためである。低電圧駆動ができ、高速応答性など電子制御性に優れているため、マイクロコンピュータで制御すると、ブラウン管などとは異なった、新しい機能を有した表示装置ができると期待されている。また、光ディスク等の光情報処理装置に記録可能な密度は、半導体レーザーの波長により決定されている。従って、現在よりも更に高密度の記録を行うためには、短波長の固体素子光源を開発する必要がある。

本研究の対象であるZnSeは周期律表のⅡ_B族元素のZnとⅥ_B族元素のSeから構成されており、Ⅱ_B-Ⅵ_B族化合物半導体(略してⅡ-VI族半導体)と総称される物質の中に属する。ZnSeは直接遷移型のバンド構造を持ち、室温で2.7 eVのバンドギャップを有しており、バンド端発光が青色領域にあること、またZnとSeは同一周期にあり、Ⅱ-VI族半導体の中では最もイオン結合性が小さく、電気的特性を制御しやすいと思われるため、青色発光素子材料として最も期待されている物質である。

高効率の発光素子を作るには、低抵抗のn型、p型結晶を制御性よく作製する方法を確立し、p-n接合を作らなければならない。現在まで低抵抗n型結晶は種々の方法によって作製されている。Avenは高圧溶融法や気相成長法で作製した高抵抗結晶をZn融液中で長時間熱処理すると低抵抗化することを見いだした。^{1,2)} Fischerは高圧溶融法でもZn過剰な雰囲気下で低抵抗結晶が作製できることを見いだした。³⁾ Ⅲ族元素不純物を添加することにより、Fitzpatrickらは液相エピタキシャル法で、⁴⁾ Stutiusは有機金属気相成長(MOVPE)法で⁵⁾ 低抵抗結晶膜を作製した。八百らは分子線エピタキシャル(MBE)法で、⁶⁾ 藤田らはMOVPE法で、⁷⁾ 不純物を故意に添加しなくても、低抵抗膜ができることを見いだした。またMBE法やMOVPE法の低温成長法ではⅢ族元素よりⅦ族元素不純物のほうが多量に添加でき、電気的特性や発光特性も優れていることが見いだされており、0.01 Ωcm以下の低抵抗な結晶膜も作製されている。⁸⁻¹¹⁾ しかし、一步踏み込んで、所定のキャリア濃度やキャリア移動度の結晶や結晶性膜を作るとなると、その制御性はまだまだ十分ではない。これは化合物半導体に固有な問題である化学量論的組成からのずれに起因する内因性の格子欠陥ができる可能性があり、また組成のずれを制御したり測定するのが困難であるのに加え、ZnSeでは積層欠陥生成エネルギーが小さいため、¹²⁻¹⁴⁾ 種々の拡張欠陥(extended lattice defects)が入り易く、また十分に純度のよい亜鉛やセレン原料が得にくいことに由来している。そのためZn融液処理による低抵抗化の原因、低温成長では故意に不純物を添加しなくても低抵抗膜が得られるがその膜中のドナー・アクセプター種の起源、高温成長では高抵抗になってしまう原因、さらには低温成長ではⅦ族元素不純物の方がⅢ族元素不

純物より多量に添加できるのに、高温成長ではⅦ族元素不純物はあまり添加できない理由等、に付いてはいまだに議論のあるところであり、明確には解明されていない。

一方、低抵抗p型ZnSeは、最近、作製できることが明らかにされたものの、¹⁵⁻²¹⁾ 非常に困難であることが知られており、n型ZnSeに比べると、その制御性は更に不完全であり、現在その原因の究明とアクセプター不純物の添加法に関する研究が各所で行われている。フォトルミネッセンス等による光物性研究から、ZnSeにLi,^{22,23)} Na,^{23,24)} N^{25,26)}などのアクセプター不純物を添加すると、光学的に活性な浅いアクセプター準位が形成されることが明らかにされている。それにも拘らず、十分な正孔濃度を得ることができない理由は、何等かの原因でキャリアが補償されているためと考えられている。そのキャリア補償の原因として、相反する二つの説がある。一方の説は、伝導制御のために導入された不純物が、原子空孔、格子間原子、アンチサイト等の内因性欠陥により補償されるという説で、「自己補償効果」と呼ばれている。この説は、1964年にMandelにより唱えられたものであり、²⁷⁻²⁹⁾ 自己補償効果は、原子間の結合エネルギーにイオン性結合の寄与の大きいⅡ-VI族半導体では、Ⅳ族やⅢ-V族半導体よりも生じやすい現象であると考えられている。他方の説は、原料中の残留不純物あるいは成長中に混入する不純物により、導入されたアクセプターが補償を受け、自由キャリアの生成が抑えられるという説である。^{23,30,31)} ZnSeにはLi等の両性不純物、Cu, Ag等の深い準位を形成するアクセプター型不純物、Ga, In等のドナー型不純物等が入り易く、高純度結晶にも多く含まれていると言われている。^{32,33)}

以上のように、ZnSeは大きな可能性を有しているものの、いまだに半導体としての本来の性質を十分生かされているとは言えない。今後、ZnSeの発光素子を実現させるためには原料の高純度化を図るのはもとより、結晶中に化学量論的組成からのずれがあるかどうかを明らかにし、あるとすれば、それが電気的特性や光学的特性に及ぼす影響を調べ、低抵抗p型結晶作製困難な原因だけでなく、高温で成長させると高抵抗になりやすい原因、Zn融液処理により低抵抗化する原因、不純物が混入し易い原因、ドナーやアクセプター種の起源等に付いても明らかにし、ZnSeの物性を総合的に把握し、種々の困難を克服しなければならない。

化合物半導体では、組成が化学量論的組成からずれることが指摘されている。GaAsでもこのずれに起因する格子欠陥一空孔や格子間原子及び不純物との複合体一がGaAsの電気的、光学的、機械的特性を左右し、GaAsの結晶育成やデバイスプロセスの様々な面で重要な因子となると考えられている。³⁴⁻³⁸⁾ 藤本はX線準禁制反射強度の測定より、液体封止引き上げ(Liquid Encapsulated Czochralski)法で作製した結晶は水平ブリッジマン(Horizontal Bridgman)法で作製した結晶に比べ、As濃度が 10^{18} - 10^{19} cm⁻³も多いことや、ずれと転位密度とに正の相関があることを明らかにしている。³⁹⁾ 西澤らは、化合物半導体では、組成制御することが高純度で完全性の高い結晶を作製するための必要条件であるという立場から蒸気圧制御を行い、種々の化合物半導体の良質な結晶を作製している。^{40,41)} またこの方法をZnSeの結晶成長に適用し、Li添加低抵抗p型結晶の育成を行い、p-n接合青色LEDの試作に成功している。^{15,16)} Watkinsらは、⁴²⁾ 内因性欠陥の性質と熱的安定性を調べるために、電子線照射したZnSe中に

発生する各種欠陥の焼鈍特性を光検出常磁性共鳴吸収 (ODMR) 法により評価し、 -1 価の荷電状態の Zn 空孔 (V_{Zn}^-) は約 420 K まで安定であり、 V_{Zn} とドナーの複合欠陥は 680 K でも安定であることを明らかにしている。 ZnSe は構成元素間の蒸気圧差が大きいため、組成が化学量論的組成からずれる可能性が大きいと思われるが、化学量論的組成からのずれと電気的、光学的、機械的特性との関連を系統的に調べるのが困難なため、 ZnSe の組成が化学量論的組成からずれることは、現在のところ、認知されているとは言い難い。

近年、新しい結晶作製技術として、MOVPE 法等のエピタキシャル成長技術が確立してきた。 II-VI 族半導体の MOVPE 法も盛んに研究され、隔年に国際会議が開かれるようになってきている。⁴³⁻⁴⁷⁾ MOVPE 法は低温成長が可能であり、格子欠陥の生成や不純物の混入を抑制できる可能性があること、 II 族原料、 VI 族原料の輸送量を独立に制御して原料比を大幅に変えることができ、組成を制御できる可能性があること、不純物の添加や添加量の制御が容易にできること等、従来の結晶成長法にはない特徴を持っている。MOVPE 法ではその場観察が困難なこと、原料の有機金属等から ZnSe が成長する機構に関して不明な点があること、成長層の品質に影響を及ぼす成長パラメータが多数あること、炭素汚染や水素汚染の可能性のあること等、多くの問題を含んでいるものの、この成長法は低抵抗 p 型結晶膜作製の可能性を有するだけでなく、組成と物性との関連を調べるのに好都合である。MBE 法はその場観察も比較的容易であり、組成と物性との関連を調べるのに有力な方法であるが、単に原料蒸発源の温度を変えると蒸発する原料の原子数分布が変わるため、成長に寄与する原子数の原料輸送量を制御するのに難点があること、⁴⁸⁾ 原料比を大幅に変化させるのが困難なこと、一度成長させると Zn や Se 等の蒸気圧の高い物質が機壁に付着し高真空を保つのが困難なこと等、難点もある。

ZnSe の MOVPE 成長では、アルキル亜鉛とセレン化水素が原料として古くから使用されている。Stutius は ZnSe を $\text{GaAs}(100)$ 基板上に基板温度 $T_s = 350^\circ\text{C}$ で成長させ、バンド端発光の強い良質のエピタキシャル成長層が得られること、⁴⁹⁾ 無添加では高抵抗であるが、 Al を添加すると成長させた状態で低抵抗 n 型 ZnSe 層が得られること⁵⁾ を明らかにした。Blanconnier らもほぼ同時期に ZnSe を GaAs や ZnSe 基板上にエピタキシャル成長させ、成長層の不純物が主に基板から由来していると報告している。⁵⁰⁾ 藤田らは $T_s = 250^\circ\text{C}$ でもエピタキシャル成長し、故意に不純物を添加しなくても低抵抗 n 型 ZnSe 層が得られることを明らかにした。⁷⁾ 吉川らは $T_s = 300^\circ\text{C}$ で作製した無添加 ZnSe 層のキャリア濃度の原料流量比 (VI/II 比) 依存性を調べ、 VI/II 比の増加に伴って、キャリア濃度が減少することを報告している。⁵¹⁾ Giapis らは電子移動度が 77 K で $9250\text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する ZnSe 層を作製し、MOVPE 法でも炭素汚染の少ないと思われる十分に高品質なエピタキシャル成長層が作製可能なことを明らかにした。⁵²⁾ また NH_3 や PH_3 をドーパントガスとして、アクセプター型不純物の添加も試みられており、 N は浅いアクセプター準位を形成することが明らかにされている。²⁵⁾

しかし、アルキル亜鉛とセレン化水素を原料とする MOVPE 法では、原料間の反応が激しく、室温でも気相中で反応し安定な中間反応生成物を生じるため、原料を分離供給し基板直前で混合しなければならない。このため、只でさえ多数ある成長パラメータが更に多くなり、ガス流が複

雑になり、原料比や膜厚等の制御性に問題がでてくるため、最近では VI 族原料としてアルキル亜鉛との反応性の弱いジメチルセレン $[(\text{CH}_3)_2\text{Se}]$ やジエチルセレン $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}]$ 等の原料を用いるなど、気相中での前駆反応 (premature reaction) を抑制し、原料比や膜厚等の制御性を高めるために様々な方法が試みられている。⁵³⁻⁵⁵⁾ しかしながら、これらの原料は一般に熱的に安定であるため、十分な成長速度を得るには基板温度を高くしたり、分解させるために光照射やプラズマを用いるなど特別の工夫をしなければならない。高温成長では拡張欠陥が入り易く高抵抗になり易いことや原料の分解効率が組成に影響を及ぼす可能性があることから、この原料系も組成と物性との関連を調べるには、問題点が多い。

以上のように、MOVPE 法により電気的にも光学的にも十分に高品質な ZnSe エピタキシャル層が作製されているものの、系統的に電気的、光学的特性等を調べ、化学量論的組成との関連を論じたものはほとんど無い。化合物半導体の物性を制御するためには組成との関連を明らかにしなければならないと言う立場から、本研究ではジメチル亜鉛 $[(\text{CH}_3)_2\text{Zn}]$ 、略して DMZ とセレン化水素 (H_2Se) を原料とした減圧 MOVPE 法で、原料を分離供給し基板直前で混合しなければならない、従来欠点とされていた特徴を最大限に利用して、原料流量比や基板温度等の成長条件と ZnSe エピタキシャル成長層の電気的、光学的特性等の物性との関連を調べ、化学量論的組成との関連を明らかにする。また、不純物の添加効率が化学量論的組成からのずれに強く依存することを明らかにし、従来報告されている不純物の添加効率も「組成依存性」の観点から説明できることを指摘する。

第 2 章では、組成と物性との関連を調べたり、ドナーやアクセプター種の起源を調べるために自作した MOVPE 装置を詳述する。基板直前で導入された DMZ が気相中の分子と衝突し、発散、希薄になることを利用して、一回の成長で原料比が一様に変化する条件下で ZnSe 層を作製することにより、成長条件の再現性、基板処理、原料や反応管内の清浄度の違い等から生じる異なった成長実験間での物性のバラツキを最小限にできることを明らかにする。基板温度 $T_s \geq 350^\circ\text{C}$ で作製した試料では、物性に成長速度依存性が現れず、一回の成長実験で作製した試料から、物性の原料比依存性の情報を引き出せることを明らかにする。

第 3 章では、 $T_s = 350^\circ\text{C}$ で $\text{GaAs}(100)$ 基板上に作製した無添加 ZnSe エピタキシャル層の電気的特性の温度依存性、発光特性等の原料流量モル比 (VI/II 比) 依存性や N_2 ガスによる N 添加効率の VI/II 比依存性を明らかにする。また、低温で不純物伝導が起こる場合の移動度やキャリア濃度の温度依存性からドナー、アクセプター濃度を評価する方法について述べる。

第 4 章では、 N 添加効率が化学量論的組成からのずれを評価する手段となることを明らかにし、無添加 ZnSe エピタキシャル成長層中のドナー、アクセプター濃度や種々の発光線強度の VI/II 比依存性から、ドナー、アクセプター種の起源について考察する。 $T_s = 350^\circ\text{C}$ では VI/II 比がエピタキシャル成長層の組成を決める要因であり、 VI/II 比によっては内因性欠陥も外因性欠陥も主なドナー種となること、また化学量論的組成からのずれが電気的特性や発光特性を左右することを明らかにする。

第 5 章では、基板温度 T_s が ZnSe の組成に大きな影響を及ぼすこと、即ち、一定の VI/II

比で成長させても、Ts が高くなるに従って、組成が Se 過剰になることを電気的特性、発光特性、 N_2 による N 添加効率等から明らかにする。これは Se の蒸気圧が Zn の蒸気圧より高いため、高温成長では Zn 過剰な組成に成りやすいと思われる傾向とは正反対である。しかし、得られた結果は Zn 融液処理による低抵抗化や高温成長では Zn 位置に不純物が入り易く、Se 位置に入りにくい傾向等、今まで発表されている結果を矛盾なく説明できることを示し、成長温度と組成との関連が、単にエピタキシャル成長層だけに限られたことではなく、バルク結晶にも適用できる可能性のあることを指摘する。

第 6 章では、組成が Zn 過剰になる成長条件下に NH_3 を少量添加すると、低温の移動度が著しく増加し、50 K 付近に現れる移動度の最大値が $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上になる ZnSe 層を $20 \mu\text{m/h}$ 以上の成長速度で作製できることを明らかにし、成長条件と炭素汚染との関連について述べる。

第 7 章では、前章までに得られた成果をヘテロ接合素子に応用した結果に付いて述べる。即ち、不純物を添加しなくても、化学量論的組成からのずれを制御することにより、低抵抗から高抵抗の ZnSe 層をエピタキシャル成長可能であることを積極的に利用し、2 種類のヘテロ接合素子を作製し、その発光特性等を示し、前章までに得られた結果の正当性を明らかにする。

第 8 章では、本論文で得られた結果をまとめ ZnSe がオプトエレクトロニクス材料として非常に有望であることを明らかにする。

本論文で用いる記号を表 1.1 に示す。

表 1.1 本論文で用いる記号

CL	カソードルミネッセンス
D	DMZ ノズルから ZnSe 成長表面までの距離
DMZ	ジメチル亜鉛 $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$
DMS _e	ジメチルセレン $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$
E_a	アクセプターのイオン化エネルギー
E_D	ドナーのイオン化エネルギー
E_g	バンドギャップエネルギー
EL	エレクトロルミネッセンス
Ex	自由励起子発光
FB	自由電子とアクセプターに束縛されたホールの再結合による発光
I_2	中性ドナーに束縛された励起子発光
k	ボルツマン定数
m	電子の有効質量
m_0	電子の静止質量
μ	電子のホール移動度

μ_{300K}	300 K での電子のホール移動度
μ_{\max}	50 K 付近に現れる電子のホール移動度の最大値
μ_{po}	極性光学的フォノン散乱によって規制される電子の移動度
μ_{ac}	音響学的フォノンによる変位ポテンシャル散乱によって規制される電子の移動度
μ_{pe}	音響学的フォノンによるピエゾ効果によって規制される電子の移動度
μ_{imp}	イオン化不純物散乱によって規制される電子の移動度
μ_{lat}	格子散乱によって規制される電子の移動度
n	自由電子濃度
n_{300K}	300 K での自由電子濃度
N_a	アクセプター濃度
N_D	ドナー濃度
R_G	成長速度
R_H	ホール定数
ρ	比抵抗
σ	伝導度
T	温度
Ts	基板温度
v_d	電子のドリフト速度
V_{Se}	セレン空孔
V_{Zn}	亜鉛空孔
Y	拡張欠陥に束縛されていると思われる励起子発光
z	荷電数
VI/II 比	原料のモル流量比 $[\text{H}_2\text{Se}]/[\text{DMZ}]$
III _{Zn}	亜鉛位置を占める III 族元素
VII _{Se}	セレン位置を占める VII 族元素

第2章 ZnSeの有機金属気相成長法

2-1 緒言

有機金属気相成長 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy 略して MOVPE) 法は有機金属ガスをを用いることを特徴としており、室温近傍で安定かつ適当な蒸気圧 (≥ 1 Torr) を持った化合物を原料として、熱分解を利用して基板上に結晶成長させる技術である。1968 年に Manasevit により、絶縁性基板上への GaAs 成長が報告されて以来、⁵⁶⁾ 種々の III-V 族、⁵⁷⁻⁵⁹⁾ II-VI 族、^{60, 61)} 及びそれらの混晶の低温薄膜成長が可能であることが示された。II-VI 族半導体の MOVPE 法が注目されたのは、Stutius⁴⁹⁾ と Blanconnier⁵⁰⁾ らが ZnSe を従来の成長法より低温で、格子定数や線膨張係数がほぼ同じの GaAs 基板上へエピタキシャル成長させ、発光特性が従来の結晶より優れており、Al を添加することにより、成長させたままの状態でも低抵抗層も得られること⁵¹⁾ を示したことに端を発している。彼らは、ジメチル亜鉛 (DMZ) 及びセレン化水素を原料として用いた。この原料系は非常に反応性が強く、室温でも気相中で反応し安定な中間反応生成物ができるため、彼らは原料を分離供給し、基板直前で混合した。更に、管内圧力を減じることで原料線速度を増して、気相中反応を最小限に抑制し、良質の ZnSe 結晶膜が作製可能であることを示した。その後、この方法や原料間で反応しない系を用い、ヘテロエピタキシャル、ホモエピタキシャル成長の研究が盛んに行われ、今日では、エピタキシャル成長に関する研究は隔年に開催されている「II-VI 族化合物半導体」国際会議の中心議題になっている。⁴³⁻⁴⁷⁾

MOVPE 法で作製した ZnSe エピタキシャル成長層の品質は原料の流れ、分解、成長過程に大きく依存する。反応炉内の原料の流れの状態は圧力、流量、反応管、導入管、サセプターの形状、さらには対流の影響など多くのパラメータに依存する。原料の分解過程は用いる原料系、分解方法、成長温度、成長温度分布、圧力、雰囲気等に依存する。また分解した原料は基板表面上を熱的に動き回りながら、各々の安定な格子点に治まり結晶成長すると思われるが、これも原料の分解過程、成長温度、基板表面状態等に依存する。更に、原料の流れ、分解、成長過程は各々独立ではなく、それぞれ複雑に絡み合っている。原料を分離供給し、基板直前で混合する方法は、只でさえ多くある成長パラメータを更に多くし、膜厚や原料流量比等の制御性に問題がある。⁶²⁾ そのため物性を十分に制御するのは容易ではなく、物性の原料比依存性を調べても、異なる成長実験間ではデータが散乱し、その信頼性は低く成らざるを得ない。

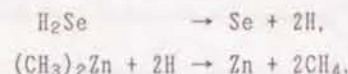
最近では VI 族の原料として DMZ との反応性の弱いアルキル化合物であるジメチルセレン [(CH₃)₂Se, DMSe]⁶³⁾ やジエチルセレン [(C₂H₅)₂Se, DESe]⁶²⁾ あるいはヘテロサイクリック化合物であるセレンフェン (C₄H₄Se)⁶⁴⁾ を用いるなど、気相中での前駆反応 (premature reaction) を抑制し、膜厚や原料流量比等の制御性を高めるために様々な方法が試みられている。その結果、膜厚の均一性、表面モフォロジーといった観点から新しい成果が得られており、⁶⁵⁾ 超格子等の研究も行われ、ますます広がりを見せている。⁶⁶⁾ しかしながら、これらの原料は一般に熱的に安定であるため、十分な成長速度を得るには基板温度を高くしたり、分解させるために光照射⁶⁷⁾

⁷¹⁾ やプラズマ⁷²⁾ を用いるなど特別の工夫をしなければならない。高温成長では拡張欠陥が入り易く高抵抗になり易い ZnSe の特徴や原料の分解効率が組成に影響を及ぼす可能性があることからこの方法も、現時点では問題点が多い。

ZnSe は伝導制御が困難な物質として知られているが、その原因として組成のずれに起因する格子欠陥か、残留不純物かと言うことが常に問題となる。原料の純度や反応管内環境も完全ではない状況下では、一回の成長実験で原料流量比が一様に変化している条件下で ZnSe 層を作製する方法は、一定の純度の下で組成と物性との関連性を調べる有力な方法と思われる。本研究ではこのような視点から、分離供給し基板直前で混合しなければならない DMZ とセレン化水素の原料系の、一般には欠点と言われている特徴を最大限に利用したことにある。次節に自作した MOVPE 装置の特徴を記す。次に、用いた原料の純度、GaAs 基板処理法、結晶性と表面モフォロジー、成長速度と原料流量比との関連を述べ、最後に、電気的特性や発光特性の原料流量比依存性が一回の成長実験で得られることを、通常の方法と比較することにより明かにし、本研究で用いる方法が非常に簡便な方法であり、組成と物性の関連を調べるのに妥当性があることを述べる。

2-2 本実験で用いた MOVPE 装置の特徴

図 2.1 に本実験で使用した減圧 MOVPE 装置の概略図を示す。⁷³⁾ 原料はジメチル亜鉛 [(CH₃)₂Zn 略して DMZ] 及び H₂ 希釈 5% セレン化水素 (H₂Se) である。反応の素過程は明かではなく、原料の分解反応や成長機構が得られる結晶層の特性と深く関係することは確かであるが、基板上で以下のそれぞれの分解反応が起こり、メチル基が安定なメタンとなって脱離するのが、炭素汚染の少ない良質なエピタキシャル成長層が得られる、望ましい反応と思われる。



しかし DMZ と H₂Se は非常に反応性が強いので、室温でも気相中で反応し、安定な中間反応生成物ができる。これを防ぐために Stutius⁴⁹⁾ や Blanconnier⁵⁰⁾ らがしたように原料を分離供給し、基板直前で混合した。このような原料供給系は膜厚や原料流量比等の制御性に問題があるため、通常は最大の欠点とされている。しかし、反応管に導入された DMZ が種々の分子との衝突により発散し希薄になることは、一回の成長実験で、原料流量比が一様に変化する条件下で ZnSe 層を成長させられることを意味する。本装置の最大の特徴はこのことを積極的に利用したことである。

反応管は横型で内径 30 mm の石英製である。H₂Se は基板より 300 mm 以上離れたところで反応管に導入し、DMZ は内径 2 mm の石英製チューブにより基板直前で導入した。サセプターはグラファイト製で流れを一様にするため、約 15' のテーパをつけ、DMZ 用ノズルよりも前方まで挿入している。このような配置にすると、基板より遠方で導入された H₂Se は、反応管壁で規制されるため、基板上ではほぼ一定の流量となるが、反応管に導入された DMZ は、衝突により発散し、希薄になるため、ノズルから離れるに従い、実質的な流量は減少する。その結果、一定のモル流量比で原料を反応管に送り込んでも、ノズルからの距離が増加するに従い、実質的な原料の

モル流量比 $[H_2Se]/[DMZ]$ (略してVI/II比) は大きくなる。細長い GaAs 基板上に ZnSe をエピタキシャル成長させ、成長後、分割し試料とすることにより、基板処理、反応管内の清浄度、成長条件の再現性等に由来する異なった成長実験間でのデータのバラツキに起因する不確定性を大幅に緩和できる。本研究では、一回の成長実験で原料比に関して、「点」ではなく「線」の情報を得、原料流量比依存性や成長機構を調べた。

H_2Se は室温で気体であるので、質量流量制御器で制御して導入した。DMZ は室温で液体であるので、 $0^\circ C$ に保ち、Pd 膜で純化した水素ガスでバブリングして輸送した。DMZ の流量は $0^\circ C$ 、1 気圧の H_2 ガス中に飽和していると仮定して H_2 ガスの流量により評価した。V 族の水素化物であるアンモニア (NH_3)、ホスフィン (PH_3)、アルシン (AsH_3) はドーパントガスとして用いた。V 族の水素化物は上流で H_2 で希釈した後、質量流量制御器で制御し、 H_2Se と同じラインから反応管へ導入した。 N_2 はドーパントガスとして、また基板挿入時や成長終了時のバージガスとして用いた。ガス配管は 1/8 インチの SUS316 を、接合部にはスウェジロックを用いた。反応管は石英製であるためガスの流れの模様が成長初期の色の変化により推測でき、成長装置の最適化や乱流防止に役だった。基板は赤外線ゴールドイメージ炉で加熱し、サセプターに埋め込んだアルメル・クロメル熱電対で基板温度を測定した。測定温度は反応管内の真空度に敏感であり、サセプターとの熱接触は十分良好と思われた。赤外線ゴールドイメージ炉は 6 本のランプが管状に配置され、それぞれが放物面状の反射板を有しているため、温度が一定である領域が広く、上記の方法により基板温度を評価するのは妥当と思われる。反応管内圧力は原料流量やロータリーポンプ (800 l/min) の直前に設けたバルブにより調節した。

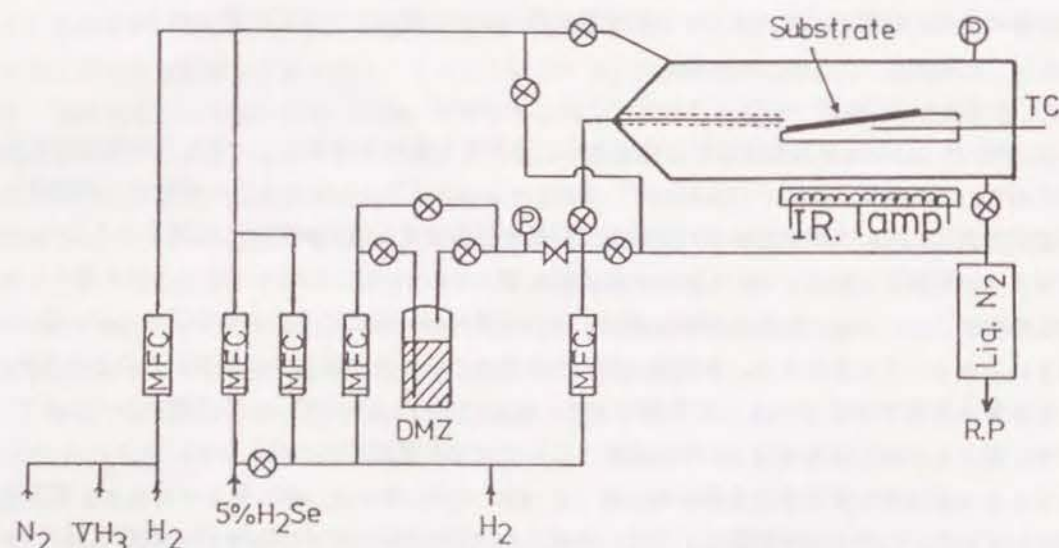


図 2.1 本研究で用いた減圧 MOCVD 装置の概略図。

液体窒素でトラップした廃ガスは成長終了後、 N_2 ガスでバージし、トルエン、カセイソーダ水溶液、水でバブリングし、ほぼ完全に除去した。試料を取り出した後、内管カバーやサセプターを洗浄、再配置し、反応炉を十分ベークアウトし、次の成長実験まで高純度水素ガスで加圧しておき、空気による汚染を最小限にするようにした。

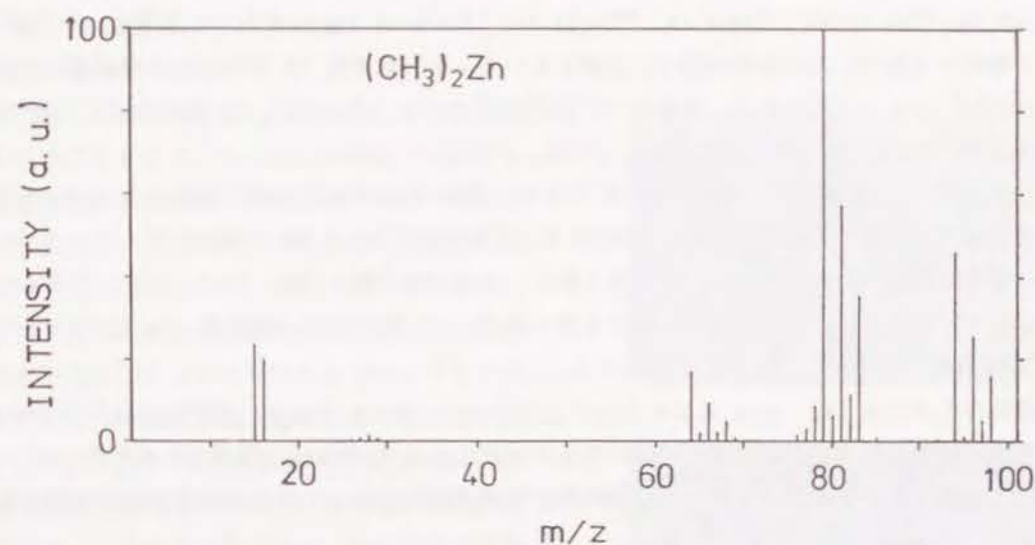


図 2.2 DMZ の質量分析スペクトル。

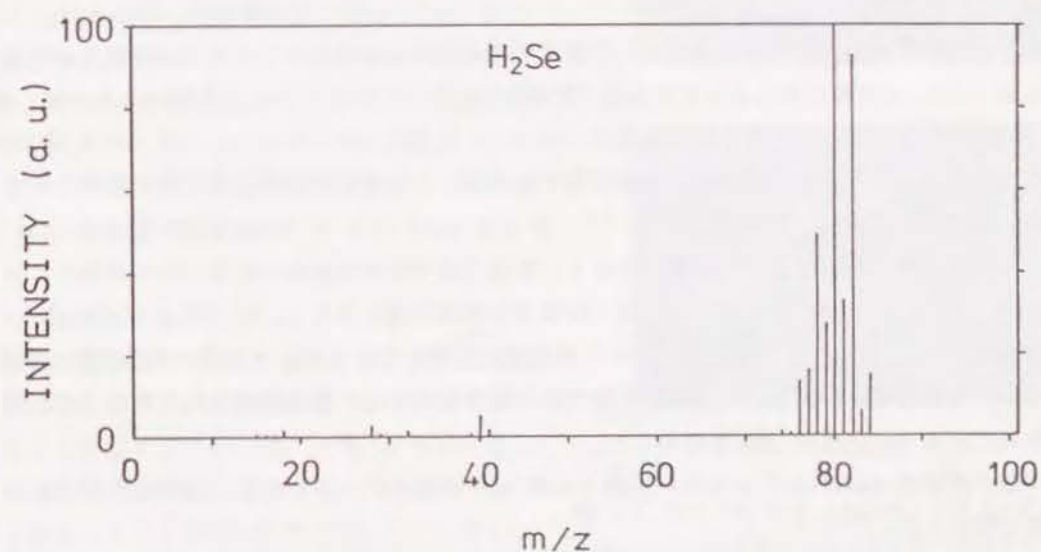


図 2.3 H_2Se の質量分析スペクトル。

2-3 原料の純度

本実験で使用した DMZ は東ソー・アクト製で公称純度は 6N である。この DMZ の質量分析スペクトルを図 2.2 に示す。電子線によりイオン化し、陽イオンを測定したものである。質量数 79 のピークが最も強く、これは CH_3Zn^+ イオンに対応している。Zn の安定同位体の存在比は ^{64}Zn :48.9%, ^{66}Zn :27.8%, ^{67}Zn :4.1%, ^{68}Zn :18.6%, ^{70}Zn :0.6% となっており、質量数 80 付近のピーク強度はほぼ Zn の同位体存在比に比例している。また質量数 78 等のピークは水素が脱離した CH_2Zn^+ イオンと思われる。質量数 94 付近のピークは $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}^+$ 、64 付近は Zn^+ 、28 付近は C_2H_4^+ 、16 付近は CH_4^+ 等に対応している。

H_2Se ガスは住友精化製で公称純度 5N である。図 2.3 に同様な方法で測定した H_2Se ガスの質量分析スペクトルを示す。Se の安定同位体の存在比は ^{74}Se :0.9%, ^{76}Se :9.0%, ^{77}Se :7.6%, ^{78}Se :23.5%, ^{80}Se :49.8%, ^{82}Se :9.2% と多くあり、またイオン種も Se^+ , HSe^+ , H_2Se^+ があるため質量数 80 付近に原料の H_2Se に関係する多くのピークが存在する。質量数 40, 41 のピークは 2 荷に帯電した Se^{2+} , H_2Se^{2+} と思われる。

感度を上げて DMZ, H_2Se 共にほとんど上記のイオン種だけであり、安定同位体存在比で検出できる不純物はなかった。しかし、この方法では数十 ppm 程度が検出限界であるため、用いた原料に不純物が無いとは言い切れず、電気的特性等が不純物によって左右される可能性は残されている。

2-4 GaAs 基板処理法

化学量論的組成からのずれと物性との関連を調べるためにはホモエピタキシャル成長が最適であるが、ZnSe は基板に用いるほど大面積で拡張欠陥の少ない結晶の入手が困難であるため、基板は ZnSe と格子定数、線膨張係数がほぼ同じの GaAs を使用した。Stutius らは MOVPE 法で作製した ZnSe エピタキシャル成長層の透過型電子顕微鏡による高分解能断面格子像と電気的特性の GaAs 基板面方位依存性を調べている。⁷⁴⁾ 彼らは GaAs(110) や GaAs(111)B 面上の ZnSe エピタキシャル成長層では電子移動度も小さく、積層欠陥や双晶界面等の拡張欠陥が高密度に分布しているが、GaAs(100) 基板上の成長層では電子移動度が最も大きく、30-120 Å の径を持った格子間型 Frank 転位ループが $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の密度で分布しているが、その他の拡張欠陥は観測できないと報告している。本研究では、拡張欠陥が発生しにくく、電子移動度の大きい ZnSe 層が得られている GaAs(100) 基板を使用した。

市販の絶縁性 GaAs(100) ウエハーを約 $6 \times 30 \text{ mm}^2$ 程度にカットした後、以下の手順で自然酸化層を除去した。⁷⁵⁾

- (1) トリクロロエタンで煮沸。
- (2) アセトンで煮沸
- (3) イソプロピルアルコールで洗浄

- (4) 蒸留水で洗浄
- (5) $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=5:1:1$ 溶液で 50 °C、1 分間エッチング
- (6) 蒸留水で洗浄
- (7) 塩酸で煮沸
- (8) 蒸留水で洗浄
- (9) メチルアルコールに浸漬
- (10) N_2 ガスで乾燥

(1)-(4) の過程で脱脂し、それ以後の化学的処理のぬれ性をよくした。(5) の過程で自然酸化層を除去すると共に、新たに除去し易い酸化層を形成した。(7) の過程で析出した重金属を塩化物として取り去った。以上の化学的処理をした後、直ちに基板を反応管内に配置した。反応管内が空気で汚染されるのを最小限にするため、反応管は N_2 ガスで加圧気味にしておき挿入した。 10^{-2} Torr 程度まで真空排気した後、Pd 膜で純化した水素で満たし、その後また真空排気した。この操作を数回行い、反応管内の清浄度が、異なった成長実験間でも、一定になるようにした。成長直前に、水素気流中、550 °C で 10 分間熱処理し酸化層を取り除き、GaAs 清浄面を得た。その後、所定の温度にし、別系統に流していた原料を反応管へ送り込み、成長を開始した。

2-5 結晶性と表面モロロジー

基板上に吸着された原子は、基板表面上を熱的に動き回りながら、各々の格子点に治まり結晶成長するため、基板温度 T_s は結晶性等に大きな影響を及ぼす。DMZ と H_2Se を原料とした MOVPE 法では $T_s = 250$ °C でもエピタキシャル成長することが知られている。⁷⁾ しかし、基板温度が十分に高くない場合には、吸着された原子は基板上でエピタキシャル成長するための、十分な再配列を短時間の内にすることが出

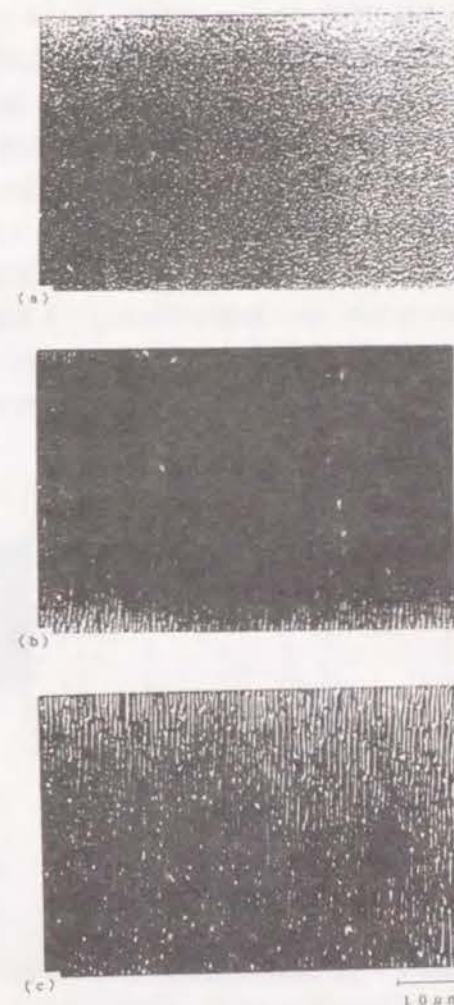


図 2.4 $T_s = 350$ °C で GaAs(100) 基板上に成長させた ZnSe エピタキシャル成長層の表面モロロジー。成長速度が大きいほど、尾根状構造が明瞭になり表面が荒れてくる。成長速度は (a) $3 \mu\text{m/h}$ (b) $7 \mu\text{m/h}$ (c) $11 \mu\text{m/h}$ 。

来ないため、結晶成長速度を下げてやらなければならない。

本研究で使用した MOVPE 装置では、DMZ の発散を利用して、原料比依存性を調べるため、DMZ ノズルから離れるに従い成長速度は小さくなる。そのため基板温度が低いと、物性に成長速度依存性も重なってくる。本研究では、成長速度依存性が現れないような十分に高い基板温度で成長させ、その特性を調べた。2-7 節で述べるように、 $T_s \geq 350^\circ\text{C}$ で成長させた ZnSe エピタキシャル層の電気的特性や発光特性には成長速度依存性は現れない。

$T_s = 350^\circ\text{C}$ で GaAs(100) 基板上に成長させた ZnSe 層表面の光学顕微鏡写真を図 2.4 に示す。結晶表面は Stutius が報告しているように、⁷⁶⁾ $\langle 011 \rangle$ 方向に規則性のある尾根状構造をしているのが一般的である。成長速度が大きいほど、また膜厚が厚いほどその構造がはっきりとし、表面は荒れてくる。⁷⁷⁾ GaAs(100) 基板上に成長させた ZnSe 層の Cu $K\alpha$ X 線による回折図形では(100) 面の高指数面の(200) 反射が 2θ で 31.5° 、(400) 反射が 65.9° 、(600) 反射が 109.2° に現れるだけで、他の面からの回折線は現れない。(200)、(600) 反射は準禁制反射であるため、その強度は弱い。図 2.5 に $T_s = 350^\circ\text{C}$ で成長させた ZnSe 層の(400) 面の回折図形を示す。Cu $K\alpha_1$ と Cu $K\alpha_2$ による回折線もよく分離している。図 2.6 は ZnSe 膜のへき開断面写真であるが GaAs 基板と同一平面でへき開しており、次章で述べるように電気的特性や発光特性も良好であることから、GaAs(100) 基板上の ZnSe 層はほぼエピタキシャル成長していることが分かる。しかし、X 線二結晶法により更に詳しく調べると、(400) 反射のロッギングカーブの

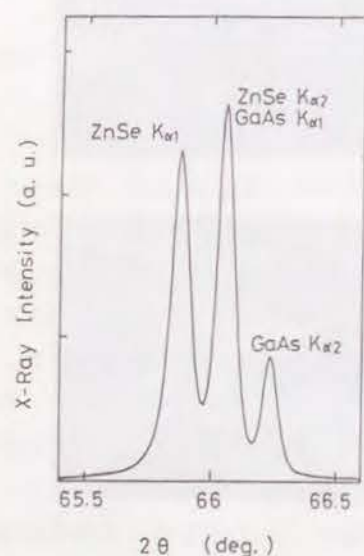


図 2.5 GaAs(100) 基板上に成長させた ZnSe 層 (厚み $4\ \mu\text{m}$) の Cu $K\alpha$ X 線による(400) 面の回折図形。

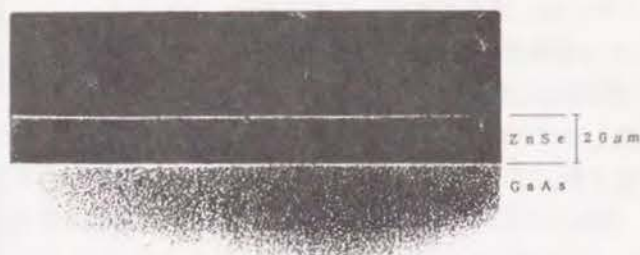


図 2.6 $T_s = 350^\circ\text{C}$ で GaAs(100) 基板上に成長させた ZnSe エピタキシャル層の断面写真。

半値幅は 80-200 秒であり、単結晶が 20 秒以下であるのに比べるとかなり悪い。半値幅は、一般には、結晶粒度分布、方位分布、格子定数分布があるため大きくなる。ZnSe エピタキシャル成長層の半値幅の広がり、主に方位分布によるものであり、⁷⁸⁾ 成長初期の島状成長の島が大きくなり結合するとき、格子不整による歪等により、わずかな方位分布ができるものと思われる。^{79,80)} それ故、島状成長の結合面等の部分では種々の拡張欠陥があるものと思われる。⁷⁴⁻⁸¹⁾

2-6 成長速度と原料流量比

ZnSe の成長速度は原料流量、原料速度、原料分解過程、基板温度、真空度、雰囲気、反応管形状等、種々の成長条件に依存する。図 2.7 は、 H_2Se が比較的多い成長条件下で、センターチューブを流れる DMZ の濃度だけを変えた場合の成長速度の DMZ ノズルからの距離依存性である。流れの模様が大幅に変わらないようにセンターチューブを流れる全流量も一定にした。用いた成長条件を表 2.1 に示す。図中の数字が小さいほど、センターチューブから反応管へ送り込む DMZ 流量が多くなっている。送り込む DMZ 流量が多いほど成長速度は大きくなっている。また、一定の DMZ をセンターチューブから導入しても、DMZ が気相中の分子との衝突により急激に発散し、希薄になるため、成長速度は DMZ ノズルからの距離と共に減少する。基板表面近傍での実質的な DMZ 流量が減少するため、成長速度も減少していると思われる。 H_2Se と DMZ を用いた原料系では、どちらかの原料の供給律速となるような成長条件は観測されないが、成長速度が DMZ 流量に依存するという結果は多くの研究者により報告さ

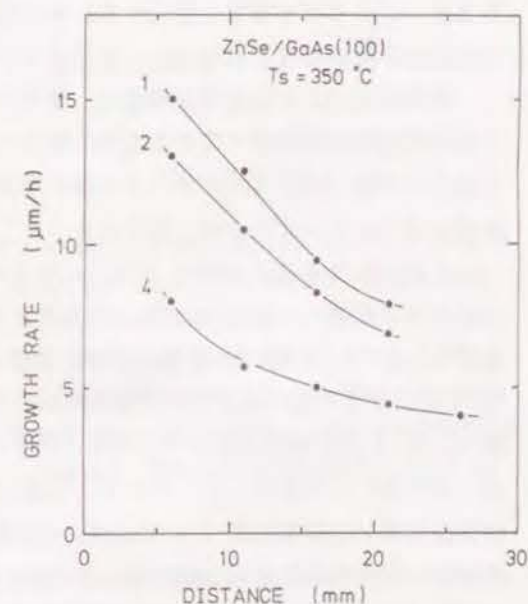


図 2.7 ZnSe 層の成長速度の DMZ ノズルからの距離 D 依存性。送り込む DMZ 流量に応じて成長速度は増加する。また DMZ がノズルから離れるに従い、発散により希薄になるため、成長速度は D の増加と共に小さくなる。図中の数字は図 3.2 等の試料名の数字に対応する。

表 2.1 原料流量比依存性を調べたときの成長条件

基板	Cr ₂ O ₃ 添加絶縁性 GaAs(100)
基板温度	350°C
送り込んだ DMZ 流量	$1.4\text{--}29\ \mu\text{mol/min}$
送り込んだ H_2Se 流量	$67\ \mu\text{mol/min}$
センターチューブを流れる DMZ と H_2 の総流量	$3.8\ \text{cc/min}$
真空度	$0.4\ \text{Torr}$
成長時間	$1\ \text{h}$
N_2 流量	$0\ \text{or}\ 5\ \text{cc/min}$

れている。^{62, 82, 83)} H_2Se 濃度等が一定で、DMZ 濃度だけが変化するような成長条件下では成長速度はその基板表面近傍の VI/II 比の良い指標となり、異なった成長実験間での VI/II 比の比較も可能と思われる。

この方法では基板表面上での実質的な VI/II 比の絶対値を正確に決定するのは困難であるが、VI/II 比の絶対値は以下の方法で推定した。DMZ ノズルから 30 mm 程度離れると成長速度はほぼ一定になる。この領域になると DMZ の発散は反応管壁によって規制されるため、基板表面近傍の VI/II 比はほぼ送り込みの VI/II 比に等しくなっていると思われる。それ故、送り込む原料流量比を変化させ、DMZ ノズルから十分に離れた領域での成長速度を測定しておき、それと比較することにより基板表面上の VI/II 比の絶対値を推定した。図 3.5, 3.7, 3.10, 3.11, 5.1, 表 6.3 に示した $[\text{H}_2\text{Se}]/[\text{DMZ}]$ 比はこのような方法で推定した値である。

2-7 一回の成長実験で得られる原料流量比依存性

本実験で用いた MOVPE 装置では DMZ が発散により希薄になることを利用して VI/II 比を変えるため、成長速度や膜厚も変化する。それ故、物性の VI/II 比依存性を調べても、それが成長速度依存性や膜厚依存性ではないことを示さなければならない。

基板温度 T_s が十分高い場合は、吸着された原子は基板上でエピタキシャル成長するための十分な再配列を短時間でできるため、物性に成長速度依存性は現れないと思われる。 $T_s = 350^\circ\text{C}$ で成長させた ZnSe エピタキシャル層の電気的特性等の物性が成長速度ではなく、主に VI/II 比に依存することを示すために、以下のような二つの実験を行った。

まず、通常の減圧 MOVPE 法で行われているように、基板を DMZ ノズルから 30 mm 程度離れたところに配置し、送り込む VI/II 比を変えて、無添加 ZnSe 層を成長させ、300 K のキャリアー濃度 $n_{300\text{K}}$ と 77 K での中性ドナーに束縛された励起子発光 (I_2 発光、3-3 節参照) 強度の VI/II 比依存性を調べた。ここで VI/II 比は DMZ 流量を変えて変化した。図 2.8 にその結果を示す。VI/II 比の増加と共にキャリアー濃度はほぼ単調に減少している。この VI/II 比依存性は吉川らの結果⁵¹⁾ とほぼ一致している。一方、DMZ が発散により希薄になることを利用して VI/II 比依存性を調べた結果を図 2.9 に示す。この図では二回の成長実験の結果を示しており、一回の成長実験で得られた値は同じ印で示してある。DMZ ノズルに近いところでは VI/II 比の絶対値を正確に決定するのは困難であるため、成長速度を VI/II 比の指標としている。このため、図 2.8 とは横軸のスケールが少し異なっている。この方法でも、 $n_{300\text{K}}$ や I_2 発光強度は VI/II 比の増加と共にほぼ単調に減少しており、送り込みの VI/II 比を変えて調べた VI/II 比依存性と同様な依存性を示している。このことは VI/II 比依存性の情報を一回の成長実験で得られることを示唆している。

次に、これらの実験でも VI/II 比を変化させると成長速度も変化するため、上記の結果が成長速度依存性ではなく VI/II 比依存性であることを示すために、VI/II 比を一定にして、送り込む原料を 2/3, 1/2 にして成長させ、 $n_{300\text{K}}$ と 77 K での I_2 発光強度を測定した。真空度や流れの状態が大幅に変化しないように希釈用の水素を増加させ、それぞれのラインから送り込む原料と水

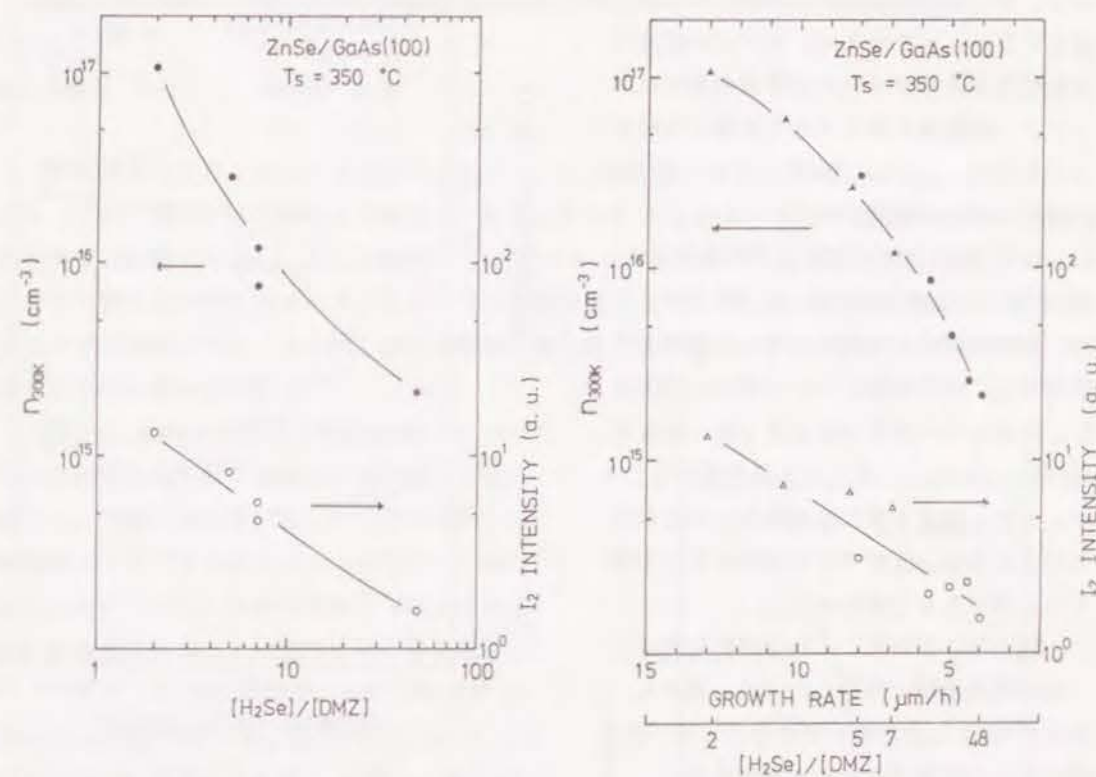


図 2.8 DMZ ノズルから 30 mm 離れた ($D = 30$ mm) 所で作製した無添加 ZnSe エピタキシャル成長層の 300 K のキャリアー濃度 $n_{300\text{K}}$ 及び中性ドナーに束縛された励起子発光 (I_2) 強度の VI/II 比依存性。

図 2.9 DMZ ノズルから離れるに従って、VI/II 比が大きくなるのを利用して作製した、無添加 ZnSe エピタキシャル成長層の 300 K のキャリアー濃度 $n_{300\text{K}}$ 及び中性ドナーに束縛された励起子発光 (I_2) 強度の VI/II 比依存性。同じ印は一回の成長実験で作製した試料の特性。一回の成長実験で作製した試料で、物性の VI/II 比依存性が求められる。

素の総和は一定とした。図 2.10 にその結果を DMZ ノズルからの距離 D (mm) をパラメータとして示す。白丸印が原料を 2/3 に、白三角印が 1/2 にしたときの結果である。原料を 2/3, 1/2 にすると成長速度もほぼ 2/3, 1/2 になる。しかし、キャリアー濃度や I_2 発光強度はほとんど変化していない。これは発光特性や電気的特性が成長速度ではなく、主に VI/II 比に依存していることを示している。

基板界面近傍では、GaAs 基板との格子定数や線膨張係数の違いから転位等が高濃度に入り歪を緩和するため、ZnSe エピタキシャル成長層の物性は大きな影響を受ける。⁸⁴⁻⁹¹⁾ 本研究では ZnSe 結晶の特性を調べるため、膜厚はすべて $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上と十分厚くし、格子不整合の影響を最小限になるようにした。事実、膜厚 $12\text{ }\mu\text{m}$ の試料を約 $6\text{ }\mu\text{m}$ に研磨してホール効果を再測定し

ても、キャリア濃度や移動度はほとんど変化しない。ヘテロエピタキシャル成長では転位等が入りやすいため膜厚の違いはキャリア移動度に最も大きな影響を及ぼすと思われる。しかし、膜厚が $3\ \mu\text{m}$ 以上あれば、移動度に膜厚依存性がないことが MBE 法で GaAs(100) 基板上に成長させた ZnSe 層でも確認されている。⁹²⁾

また、DMZ の発散を利用して作製した試料では、一つの試料中にも膜厚分布があり、キャリア濃度分布もあるが、電極を cyclic に変えて、ホール効果を測定してもキャリア濃度や移動度は数%しか変わらないことから、試料中の平均的な特性を測ることができると思われる。

以上のことから、「 $T_s \geq 350\ ^\circ\text{C}$ では、一回の成長実験で作製した ZnSe 層から、物性の VI/II 比依存性を求めることは一般性がある」と結論づけることができる。

2-8 結語

本章では、DMZ と H_2Se を原料とした減圧 MOVPE 法で、原料を分離供給し基板直前で混合しなければならない、一般には欠点とされていることが、見方を変えれば、一回の成長実験で原料比が一様に変化している条件下で ZnSe を成長させることができ、一定の清浄度の下での、物性の原料比依存性やドナー、アクセプター種の起源を調べる上で大きな長所となることを述べた。 $T_s \geq 350\ ^\circ\text{C}$ では物性に成長速度依存性は現れず、また膜厚が $3\ \mu\text{m}$ 以上あれば、物性にヘテロエピタキシャル成長に起因する膜厚依存性は現れないことを示し、一回の成長実験で作製した試料から物性の原料比依存性を求めるのに一般性のあることを明らかにした。 H_2Se 流量、真空度、基板温度、雰囲気等の条件が一定の下では、成長速度は DMZ の流量に依存し、その成長表面近傍の $[\text{H}_2\text{Se}]/[\text{DMZ}]$ 流量モル比 (VI/II 比) の良い指標となり、異なった成長実験間の VI/II 比の比較も可能なことを明らかにした。

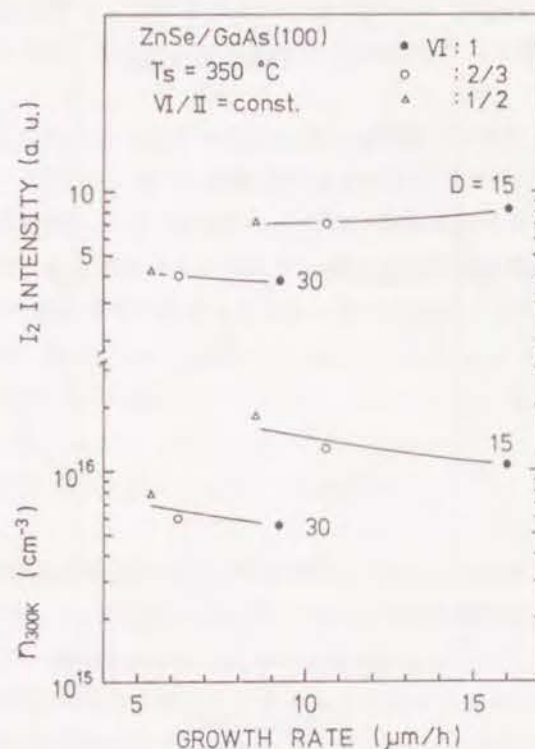


図 2.10 VI/II 比を一定にして、送り込む原料を 2/3, 1/2 にしたときの無添加 ZnSe エピタキシャル層の成長速度と 300 K のキャリア濃度 $n_{300\text{K}}$ 及び中性ドナーに束縛された励起子発光 (I_2) 強度の関係。DMZ ノズルからの距離 D (mm) をパラメータとしてある。白丸印は送り込む原料を 2/3 に、白三角印は 1/2 にした場合。成長速度はそれに応じてほぼ 2/3, 1/2 になるが $n_{300\text{K}}$ や I_2 強度はほとんど変化しない。 $T_s = 350\ ^\circ\text{C}$ で作製した試料では、物性に成長速度依存性はない。

第 3 章 原料流量比が物性に及ぼす影響

3-1 緒言

化合物半導体は組成が化学量論的組成からずれる可能性がある。不純物を ppm (百万分の一) のオーダーで検出するのは容易であるが、組成のずれを ppm のオーダーで直接測定するのは現在の技術では困難である。しかし、組成が ppm のオーダーでずれていると、電気的・光学的特性に大きな影響を及ぼすと思われる。ある一定の基板温度では原料流量比は結晶層の組成に直接影響を及ぼす可能性がある。それ故、物性の原料流量比依存性を調べるのは化合物半導体の物性を制御するための第一歩である。

GaAs の MOVPE 成長では原料流量比が GaAs の物性に大きな影響を及ぼすことが多くの研究者によって調べられている。⁹³⁻¹⁰²⁾ 図 3.1 は原料のトリメチルガリウム $[(\text{CH}_3)_3\text{Ga}, \text{TMG}]$ とアルシン (AsH_3) のモル流量比 (略して V/III 比) に対するキャリア濃度の依存性を示す。^{93,94,102)} V/III 比の増加に伴い伝導型は p 型から n 型に反転する。高 V/III 比では C または Si が Ga 位置に入り易く n 型に、低 V/III 比では C または Si が As 位置に入り易く p 型になると言われている。この反転領域の近くで残留不純物の混入は最少となっている。このように GaAs の MOVPE 成長では原料流量比依存性が明らかにされている。

一方、ZnSe は構成元素間の蒸気圧差が大きく、組成がずれる可能性が高いものの、ZnSe の MOVPE 成長では物性、特に電気的特性の原料比依存性はほとんど報告されていない。⁵¹⁾ これは ZnSe では十分な純度の原料が得られていないと思われること、積層欠陥生成エネルギーが小さいだけでなく、多くの場合ヘテロエピタキシャル成長のため種々の拡張欠陥ができやすく、これらの電気的特性や発光特性に及ぼす影響が余り分かっていないこと、また DMZ と H_2Se を原料とする減圧 MOVPE 法では前駆反応のため原料を分離供給し基板直前で混合しなけ

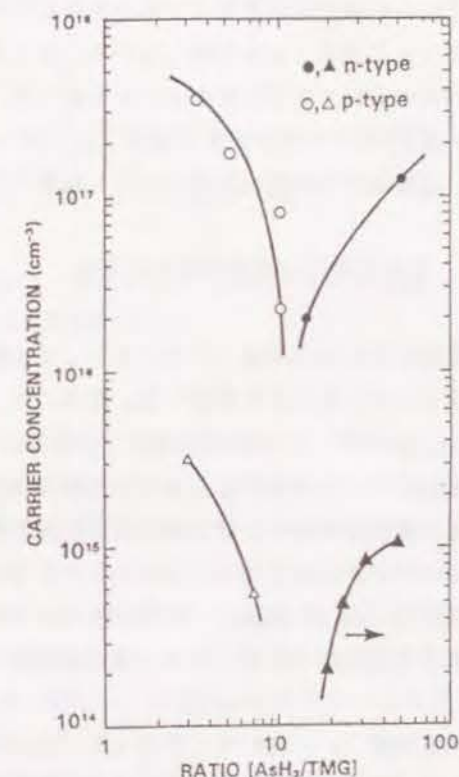


図 3.1 GaAs エピタキシャル成長層のキャリア濃度の原料比依存性。この図は Ludowise [J. Appl. Phys. 58(1985)R31] より掲載。丸印は Itoh, et al. [J. Electrochem. Soc. 120(1973)1419] のデータ、三角印は Watanabe et al. [Jpn. J. Appl. Phys. 22(1983)923] のデータ。

ればならず、原料比の制御性が悪く、異なった成長実験間では物性が散乱し易いためと思われる。また、原料間に前駆反応のない安定な原料を用いた MOVPE 法でも、一般に高温で成長させねばならず高抵抗になってしまうことや原料の分解効率が問題となるため、明確な原料比依存性は得られていないと思われる。MBE 法では通常、蒸発源の温度で原料比を制御するが、この場合蒸発原料、特に Se 原料の原子数分布が変わるため、⁴⁸⁾ 成長に寄与する原子数の原料流量を制御するのが困難であると言われている。

本研究では反応性の強い DMZ と H_2Se を原料とし、第 2 章で述べた様に、一回の成長実験で原料比に関して、「点」ではなく「線」の情報を引き出すことにより、基板処理、成長環境の清浄度、成長条件の再現性等に由来する、異なった成長実験で作製した試料間での物性のバラツキの問題を克服し、明確な原料比依存性を得た。⁷³⁾ 本章では、基板温度 $T_s = 350^\circ C$ で成長させた無添加 ZnSe エピタキシャル層の電気的特性の温度依存性及び発光特性の原料比依存性を記す。これらの特性は相互により関連を示し、VI/II 比により ZnSe の組成を化学量論的組成からずらすこともできることを示唆している。また N_2 ガスによる N 添加実験は組成が Zn 過剰かどうかを判定する有力な方法であることを述べる。更に、キャリアー濃度や移動度の温度依存性からドナー濃度 N_D 、アクセプター濃度 N_A 、ドナーのイオン化エネルギー E_D を求める方法に付いて記す。基板温度は結晶の組成に大きな影響を及ぼすが、これに付いては第 5 章で記す。

3-2 電気的特性の原料流量比依存性

電気的特性は冷凍機（クライオメック社製 CP04 型）を用い、15-300 K の温度範囲で、ファン・デア・パウ法により測定した。電極には In を使用した。試料の四隅に In を接着し、 H_2 雰囲気中、300 $^\circ C$ 、10 分間熱処理し、良好なオーミック性を得た。なお、この熱処理では発光特性に変化はない。この試料をサファイア板に GE7031 ワックスで接着し、冷凍機の冷却部に配置した。電流源には電池を、電圧測定には振動容量電位計を、スイッチや被覆線はすべてテフロン系のものを用い、絶縁抵抗が十分高くなるようにした。ホットエレクトロン効果が現れないように、測定電圧は 300 mV 以下で、磁場の強さは 4000 ガウスにした。測定中に光を当てると移動度が増加することが知られているが、⁹²⁾ 本実験では測定はすべて暗状態で行った。

基板温度 $T_s = 350^\circ C$ 、異なった $[H_2Se]/[DMZ]$ 原料流量モル比（略して VI/II 比）の条件下で、Cr₂O₃ 添加絶縁性 GaAs(100) 基板上に成長させた ZnSe 層の比抵抗 ρ とキャリアー濃度 n の温度依存性を図 3.2、3.3 に示す。成長条件を表 2.1 に示す。これらの試料は不純物を故意には添加していないが、300 K での比抵抗 ρ_{300K} 、キャリアー濃度 n_{300K} はそれぞれ $70 \geq \rho_{300K} \geq 0.9 \Omega cm$ 、 $2 \times 10^{15} \leq n_{300K} \leq 2 \times 10^{17} cm^{-3}$ の n 型伝導を示し、VI/II 比の増加と共に、 ρ は単調に増加し、 n は単調に減少する。ここで、試料は二つの記号で名づけてあり、同じ数字の試料は一回の成長で作製したもので、DMZ ノズルに近い順に A, B, C... と名づけてある。また小さい数字ほど送り込んでいる DMZ 流量が多い。それ故、1A の試料は最も小さい VI/II 比で

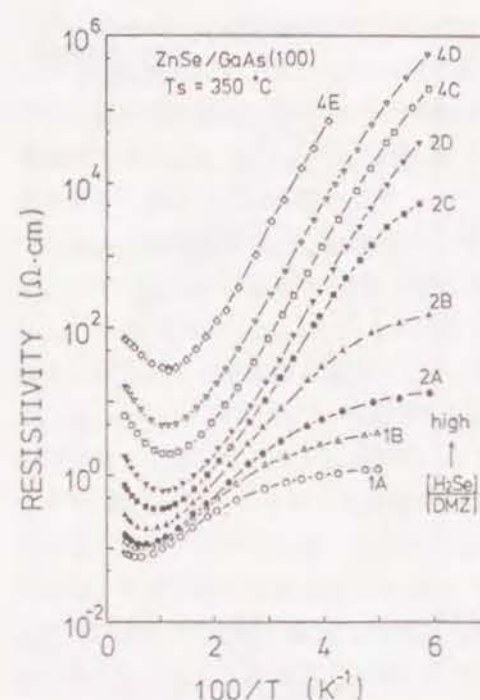


図 3.2 基板温度 $T_s = 350^\circ C$ で、異なった $[H_2Se]/[DMZ]$ 原料流量モル比の条件下で GaAs(100) 基板上に成長させた ZnSe エピタキシャル成長層の比抵抗 ρ の温度依存性。

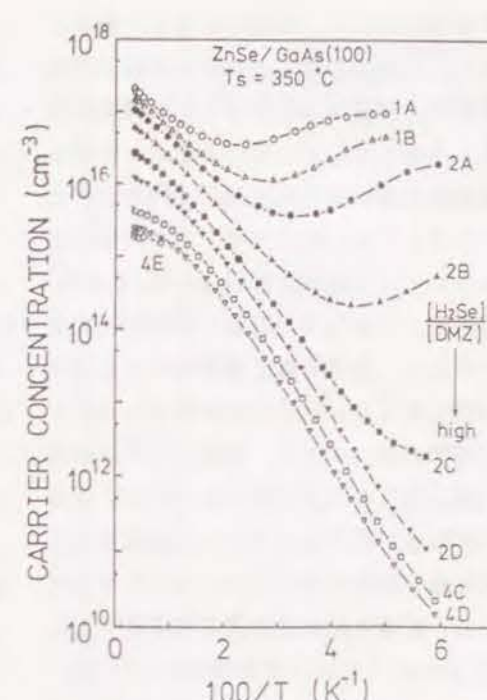


図 3.3 図 3.2 と同じ試料のキャリアー濃度 n の温度依存性。

成長させたものである。VI/II 比の小さい試料 1A, 1B, 2A-2C では、低温で ρ は飽和し、 n はある温度で最少となり、それより低温では、温度が低くなると共に増加している。これは低温では、電子が伝導帯に励起されなくても、不純物間をホッピングにより移動していることを示しており、不純物伝導が通常の伝導帯伝導より大きいことを示している。このことは、この試料中には多量のドナーが存在していることを示している。¹⁰³⁻¹⁰⁵⁾ 4E の試料では $n_{300K} = 2 \times 10^{15} cm^{-3}$ とキャリアーが十分あるにもかかわらず、ホール効果の測定にはノイズが多くなり、測定電圧依存性もある。また 120 K 以下の温度では抵抗はそれほど高くないにもかかわらずホール効果は測定できなくなる。

図 3.4 はこれらの試料のホール移動度 μ の温度依存性である。温度が低くなるに従い、 μ は増加し、50 K 付近で最大値をとる。移動度の最大値は大きいもので 4000 cm^2/Vs にもなっており、結晶性も純度も相当良いと思われる。不純物伝導が現れない試料 2D, 4C, 4D では、低温では $T^{3/2}$ の温度依存性を示しており、伝導帯の電子がイオン化不純物によって散乱されていることを示している。¹⁰⁶⁻¹⁰⁷⁾ 試料 1A, 1B, 2A-2C では不純物伝導の影響により低温で $T^{3/2}$ よりも急激な温度依存性を示している。試料 2D, 4C-4E ではキャリアー濃度が低く、 ρ や n の温度依存性に不純物伝導の影響があまり現れず、高純度な試料のように見えるが、室温付近の移

動度は非常に小さく、低温でもあまり大きくならない。このことは、これらの試料は高純度ではなく、補償によりキャリアー濃度が見かけ上、小さくなっていることを示している。

移動度の温度依存性で注目すべきことは室温で大きくても、低温で必ずしも大きいとは限らないことである。試料 2A-2D では室温の移動度が小さいほど低温の移動度が大きくなっており、通常の散乱機構を考えるだけでは説明できない。低温の移動度は主にイオン化不純物の散乱により、室温付近の移動度は主に格子散乱により規制されている。室温付近の移動度が異常に小さいのは結晶性を乱す拡張欠陥が散乱に寄与していることを示唆している。拡張欠陥が移動度を減少させることは Stutius らによって報告されている。

74) 彼らは MOVPE 法で種々の面方位をした GaAs 基板上に ZnSe 層をエピタキシャル成長させ、その電気的特性と透過型電子顕微鏡 (TEM) による高分解能写真から、双晶境界、積層欠陥、結晶粒界等の拡張欠陥はキャリアー濃度には影響しないが移動度を大幅に減少させることを明かにしている。試料 4E ではキャリアー濃度が十分にあり、抵抗もそれほど高くないにも拘らず、ホール効果の測定にノイズが多くなり、低温ではホール効果の測定が不可能になることは高濃度の拡張欠陥の存在を示唆する。また、このことは高抵抗の主原因が補償によるキャリアーの減少よりも高濃度の拡張欠陥の存在にあることを示唆している。低温と室温の移動度が対応しないのは $T_s = 350^\circ\text{C}$ では高純度な ZnSe 層と結晶性の良い ZnSe 層を作製する最適 VI/II 比条件が異なっていることを示唆している。この原因がヘテロエピタキシャル成長に起因するかどうかについては今後の研究に待たなければならない。

電気的特性の原料流量比依存性を明確に示すために、図 3.5 に 300 K でのキャリアー濃度 $n_{300\text{K}}$ 、50 K 付近に現れる移動度の最大値 μ_{max} 、300 K での移動度 $\mu_{300\text{K}}$ の VI/II 比依存性を示す。横軸の成長速度は VI/II 比の指標であり、2-7 節で述べたように、この図は成長速度依存性を意味するものではない。これらの試料では 1 時間成長させているので、横軸は μm 単位での膜厚でもある。最小の膜厚が $4\ \mu\text{m}$ と十分に厚いので、電気的特性に膜厚依存性はない。⁹²⁾ この図で同じ印で表されているのは 1 回の成長実験で作製された試料の特性である。 $n_{300\text{K}}$ は VI/II 比の増加と共に単調に減少する。この図から予想できるように、VI/II > 50 で作製すると、キャリアー濃度の小さい絶縁性の結晶層が得られ、p 型へは転換しない。また、5-2 節で述べるように、低い基板温度、低 VI/II 比で作製すると、無添加でも $n_{300\text{K}} \sim 10^{18} - 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ ものキャリアー濃度の ZnSe 層ができる。

図 3.4 図 3.2 と同じ試料のキャリアー移動度 μ の温度依存性。

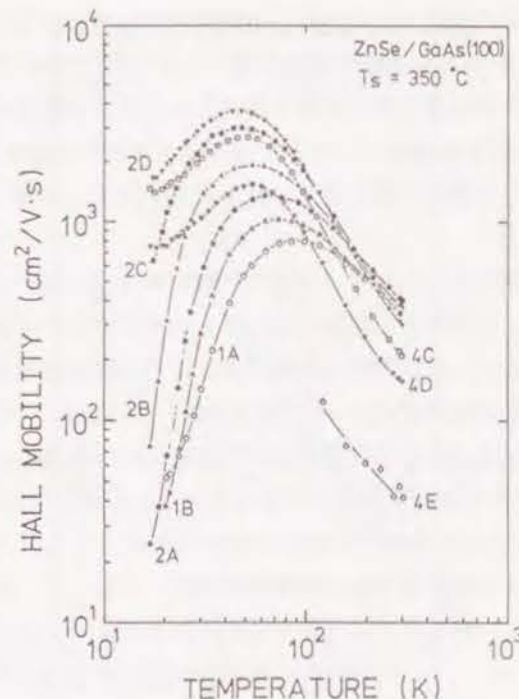


図 3.4 図 3.2 と同じ試料のキャリアー移動度 μ の温度依存性。

$n_{300\text{K}}$ は単調な VI/II 比依存性を示すが、 μ_{max} や $\mu_{300\text{K}}$ はある VI/II 比で最大となる。 μ_{max} は VI/II ~ 7 、 $n_{300\text{K}} \sim 1 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ で最大となり、その後急激に減少する。このことは $n_{300\text{K}} \sim 1 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ の試料でイオン化不純物が最も少ないことを示しており、これより小さい $n_{300\text{K}}$ は、アクセプター濃度が増加するために、見かけ上少なくなっていることを示している。次節で述べるように、VI/II ~ 7 を境として、高 VI/II 比側と低 VI/II 比側とでは成長中に取り込まれるアクセプター種が異なっている。一方、 $\mu_{300\text{K}}$ は VI/II ~ 2 、 $n_{300\text{K}} \sim 1 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ の試料で最大値をとる。それ故、 $1 \times 10^{16} \leq n_{300\text{K}} \leq 1 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ の試料では、VI/II 比の増加と共に μ_{max} は増加するが、 $\mu_{300\text{K}}$ は減少する。

VI/II > 10 で成長させた ZnSe 層では移動度は小さい。またキャリアー濃度が十分あるにもかかわらず、ホール効果の測定にノイズが多くなったり、測定電圧依存性が現れたりする。このようなことは、高 VI/II 比条件下で成長させた ZnSe 層には移動度を減少させるような拡張欠陥が高濃度にあることを示唆している。これは次節に記すように、発光特性からも示唆されることである。

3-3 発光特性の原料流量比依存性

発光特性はカソードルミネッセンス (CL) 法により調べた。エネルギーが 30-40 keV、平均ビーム電流が 0.05-0.2 μA 、繰り返し周波数が 200 s^{-1} の電子線を約 45° の入射角度で、試料中央の直径 1.5-2.0 mm の部分を励起し、発光させた。発光特性は励起強度に敏感であるので、

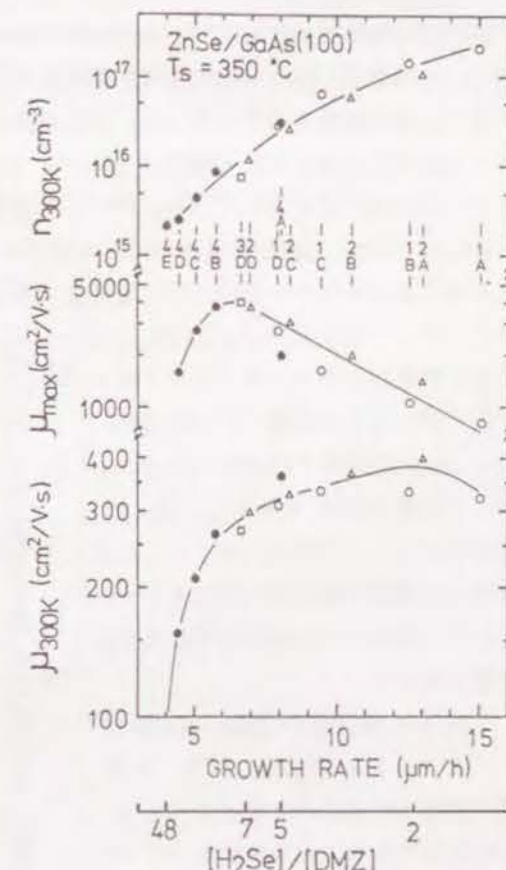


図 3.5 300 K での キャリアー濃度 $n_{300\text{K}}$ 、50 K 付近に現れる移動度の最大値 μ_{max} 、300 K での移動度 $\mu_{300\text{K}}$ の $[\text{H}_2\text{Se}]/[\text{DMZ}]$ モル流量比 (VI/II 比) 依存性。横軸の成長速度は VI/II 比の指標であり、この図は成長速度依存性を意味するものではない。VI/II ~ 7 で μ_{max} は最大となる。VI/II > 50 では高抵抗の ZnSe 層ができる。

相対強度比較をする場合は励起強度を一定にした。6 個の試料を液体窒素用クライオスタットの六角柱状の冷却部にアピエゾングリースで接着し、10 % の誤差範囲で強度比較できるようにした。通常、30 mW/cm² 以下の励起強度で測定した。このような弱励起であれば発光特性もほとんど劣下せず、試料温度も安定であった。試料温度は自由励起子の発光エネルギーから求めた。白川らは ZnSe 結晶の自由励起子発光エネルギー $E(T)$ が温度 $T(K)$ に対して $E(T)=2.804-8.59 \times 10^{-4} T^2/(T+405)$ eV と報告している。¹⁰⁹⁾ 本実験では自由励起子発光エネルギーは 2.789 eV である。GaAs 基板上に成長させた ZnSe エピタキシャル層は歪により発光エネルギーが数 meV 低エネルギー側にシフトすること⁷⁷⁾ を考慮すると、試料温度はほぼ 77 K になっていると思われる。カソードルミネッセンスは石英レンズにより集光し、グレーティング・モノクロメーター (ニコン製 P-250) で分光し、S20 型光電子増倍管 (浜松フォトニクス製 R649) で受光し、フォトシカウンティング法で計測した。測定系の受光効率の波長感度補正はしていないが、測定した波長領域ではあまり影響しない。

40 keV 電子線の ZnSe 中でのレンジは 4.8 μm である。¹⁰⁹⁾ 本実験で測定した試料の膜厚はすべて 4 μm 以上であり、入射角度が 45° であることを考慮すると、電子線のレンジは ZnSe 層内に収まっており、発光強度は膜厚に依存しないと考えられる。

電気的特性を測定した試料の CL のバンド端付近のスペクトルを図 3.6 に示す。図の左端の数字は相対的な利得であり、測定は約 77 K で行った。すべての試料で 446.8 nm (2.775 eV) の発光ピークが支配的である。この発光はドナー濃度が高いほど強く、また励起強度に対して指数関数的に増加することから、中性ドナーに束縛された励起子発光 I_2 と思われる。その他、自由励起子発光 Ex

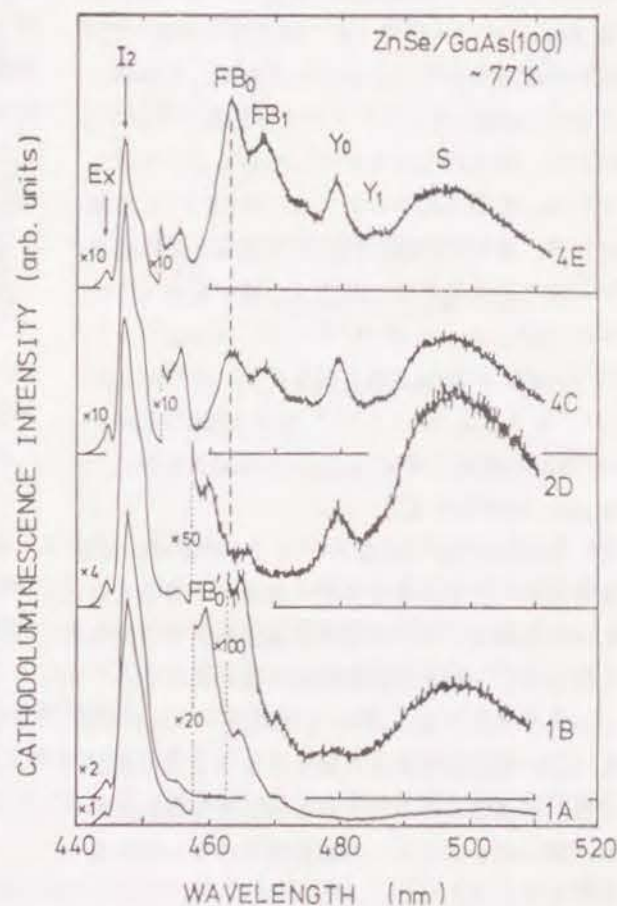


図 3.6 基板温度 $T_s = 350^\circ\text{C}$ 、異なる VI/II 比で GaAs(100) 基板上に成長させた ZnSe エピタキシャル成長層の 77 K でのカソードルミネッセンスのバンド端付近のスペクトル。これらの試料の電気的特性は図 3.2-3.4 に示す。FB 発光エネルギーが試料 1A, 1B, 2D と 4C, 4D とでは異なることに注意。

(444.6 nm, 2.789 eV)、自由電子とアクセプターに束縛されたホールによる発光 FB , FB' (FB_0 : 462.8 nm, 2.679 eV, FB'_0 : 459.2 nm, 2.700 eV)、拡張欠陥に束縛された励起子発光と推測されている Y 発光 (Y_0 : 478.5 nm, 2.591 eV、⁷⁷⁻¹¹⁰⁾ 起源不明のブロードな S 発光 (496 nm, 2.45 eV) 等からなっている。 FB_0 , FB'_0 , Y_0 発光の低エネルギー側にそれらのフォノンレプリカが明瞭に現れており、そのエネルギー差から横光学 (LO) フォノンのエネルギーは 31 meV である。この値は報告されている値とよく一致している。¹¹¹⁻¹¹³⁾

この図で注目すべきことは、二種類の FB 発光 (FB , FB') があることである。1A, 1B, 2D の試料と 4C, 4E の試料とではそのエネルギーが異なっている。このことは、これらの試料間でアクセプターの種類が異なっていることを示している。自由励起子の束縛エネルギーは約 20 meV であるので、¹¹³⁾ 測定温度でのバンドギャップエネルギー E_g は 2.809 eV である。それ故、 FB , FB' 発光に参与するアクセプターのイオン化エネルギーはそれぞれ 129, 112 meV である。

I_2 発光、 FB_0 , FB'_0 発光、 Y_0 発光ピーク強度の VI/II 比依存性を図 3.7 に示す。この図でも成長速度は原料流量比の指標である。図 3.5 の μ_{max} の最大値が現れる VI/II ~ 7 を境として、低 VI/II 比側と高 VI/II 比側とでは取り込まれるアクセプターの種類が異なっており、そこから離れるに従って、それぞれのアクセプター濃度も増加している。また I_2 発光強度も VI/II ~ 7 で極小となっており、成長中に取り込まれるドナー濃度もこの VI/II 比で最少と思われる。 I_2 発光、 FB_0 , FB'_0 発光強度の VI/II 比依存性は図 4.1 に示すように電気的測定から求めたドナー濃度 N_D 、アクセプター濃度 N_A の VI/II 比依存性と良く一致し

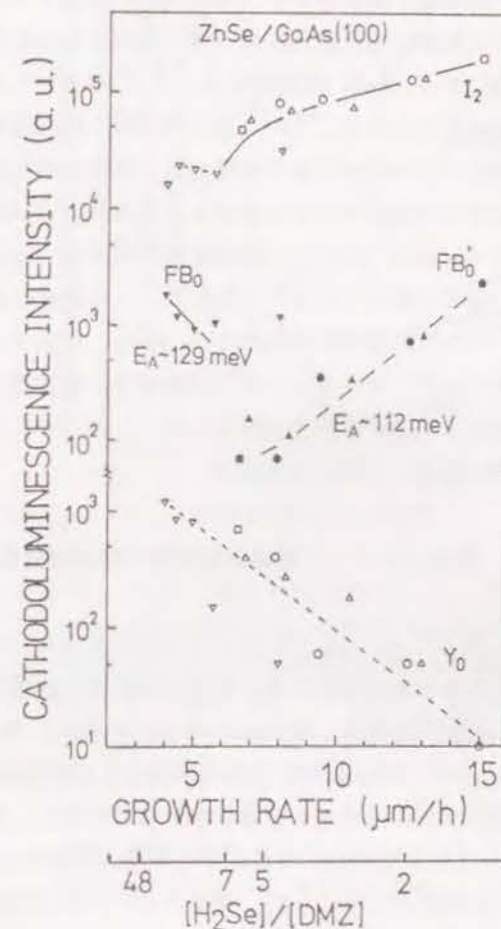


図 3.7 I_2 , FB_0 , FB'_0 , Y_0 発光ピーク強度の VI/II 比依存性。横軸の成長速度は VI/II 比の指標である。VI/II ~ 7 を境として、高 VI/II 比側と低 VI/II 比側とでは FB 発光のエネルギーが違っており、アクセプターの種類が異なっている。図 3.5 の電気的特性でも μ_{max} が VI/II ~ 7 で最大となっている。

ている。励起状態の緩和過程は種々あり、またVI/II比の増加と共に非発光遷移が増えるものの、この類似性は ZnSe エピタキシャル成長層の特性が十分に制御されていることを示している。VI/II比の増加と共に、Y 発光が増加し、全発光強度が減少する。Y 発光は (1) 発光の減衰時間が非常に速く、ドナー、アクセプター対 (D-A pair) 発光とは考えられないこと、(2) LO フォノンとの結合の強さを示す Huang-Rhys パラメータ (S パラメータ) が異常に小さく、束縛された電子と束縛された正孔による発光とは考えられないこと、(3) 遷移金属や希土類イオンの d shell や f shell 内遷移によって S パラメータの小さい発光が観測されるが、Y 発光はブロードであることから、このような不純物の殻内遷移とは考えられないこと等から、Dean は Y 発光は小さな転位ループ等の拡張欠陥に束縛された励起子発光であると提案している。⁷⁷⁾ この提案はヘテロエピタキシャル成長や高温成長で Y 発光が強くなるなどの状況証拠ともよく一致する。また Shahzad らは¹¹⁴⁾ 透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真による転位ループ密度と Y 発光強度とに強い相関があることを明らかにし、この提案の正当性を裏付けている。本研究でも、Y 発光が強い試料では室温付近の移動度が小さく、低温でも移動度が増加せず、比抵抗の測定には測定電圧依存性は現れないがホール効果の測定に測定電圧依存性が現れる等、電気的特性からも拡張欠陥の存在を示唆する結果を得ている。これらのことから、高VI/II比では転位や積層欠陥等の拡張欠陥が得意いと思われる。

3-4 窒素ガスによる窒素添加効率の原料流量比依存性

図 3.7 の 112 meV のイオン化エネルギーを持ったアクセプターはそのエネルギーから窒素によるものと予想される。窒素は基板挿入時等に必ず使用しており、残留不純物として取り込まれる可能性がある。窒素はそのイオン性から Se 位置へ取り込まれる可能性が強いと思われる。もし ZnSe の組成がVI/II比に関係なく化学量論的組成になるなら、成長層中に取り込まれる N 濃度は気相中の濃度と付着効率の積に比例し、VI/II比には依存しないと思われる。しかし、もしVI/II比により ZnSe の組成が化学量論的組成からずれ、セレン空孔 (V_{Se}) や亜鉛空孔 (V_{Zn}) ができると仮定すると、 V_{Se} ができやすいVI/II比条件下でより効率よく N は Se 位置に取り込まれると予想でき、図 3.7 の FB_0 , FB'_0 発光強度のVI/II比依存性は、丁度、この組成依存性を反映しているとして説明できる。そこで N_2 ガスを用い、N 添加効率のVI/II比依存性を調べるため、 H_2Se と同じラインから N_2 ガスを 5 cc/min 流した。 H_2Se 導入口は基板より十分離れたところであり、また N_2 ガスは安定で、ZnSe 層中に取り込まれる量も少ないので、 N_2 ガス流量は基板表面上の各点ではほぼ同じと思われる。図 3.8 は N_2 ガスを流した場合の CL スペクトルへの影響を示したものである。¹¹⁵⁾ VI/II \sim 2 では、 N_2 ガスを流すことにより、N のアクセプターに束縛されたホールと自由電子との再結合による発光ピーク (FB'_0 ; 459.2nm, 2.679 meV) とそのフォノンレプリカの強度が明瞭に増加する。 N_2 は安定なガスであるが、低VI/II比条件下では N の浅いアクセプター準位が形成されている。図 3.9 はVI/II比の増加と共に、N による FB 発光強度が急激に減少し、あるVI/II比を境として、それ以上ではエネルギーの異なった FB 発光が現れ、

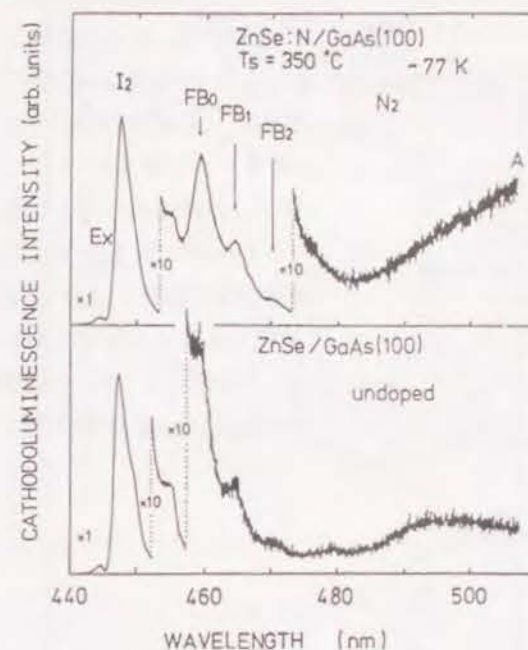


図 3.8 CL スペクトルに及ぼす N 添加効果。ドーパントガスとして N_2 を使用。低VI/II比 (~ 2) では N_2 ガスによっても FB 発光が明瞭に増加している。

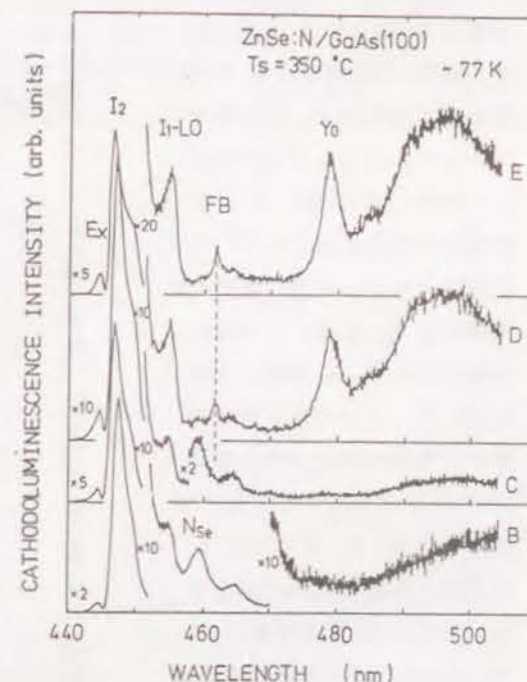


図 3.9 VI/II比をパラメータとした、CL スペクトルに及ぼす N 添加効果。この図中の試料と図 3.8 の試料 A とは一回の成長実験で作製した試料で A, B, C, ... の順に DMZ ノズルに近く、VI/II比は小さい。VI/II比が小さいほど浅い N アクセプターによる FB 発光が強い。試料 D, E では N_2 を流しているにもかかわらず、浅い N アクセプターによる FB 発光は観測できず、それより低エネルギー側に異なったアクセプターによる FB 発光が観測できる。

その強度が増加する。図 3.8 の A とこの図の試料は一回の成長で得られたもので、DMZ ノズルに近い順に A, B, C... と名づけてある。低VI/II比ほど N アクセプターによる FB 発光が強く、また試料 D, E では N_2 を流しているにもかかわらず、N アクセプターによる FB 発光は観測されず、それよりも深いイオン化エネルギーを持ったアクセプターが形成されている。

N 添加効率のVI/II比依存性を明確に示すために、FB 発光強度のVI/II比依存性を図 3.10 に示す。この図には I_2 , Y_0 発光強度も示してある。この図で白丸印は N_2 を流さなかった場合で、図 3.7 と同じであり、黒丸印や黒三角印は N_2 を流した場合である。黒抜きで同じ印は一回の成長で作製した試料である。FB 発光強度のVI/II比依存性は N_2 を流した場合も無添加の時とほぼ

同じである。FB 発光強度が最小となる VI/II ~ 7 を境として、低 VI/II 比側では VI/II 比が小さくなるほど、N アクセプターによる FB 発光が増加しており、低 VI/II 比ほど N が効率よく取り込まれていることが分かる。一方、高 VI/II 比側では N₂ を流しているにもかかわらず、N は取り込まれず、違ったアクセプターが取り込まれており、その濃度は VI/II 比が大きくなるほど増加している。N₂ ガスでは N はあまり多量には取り込まれないので、I₂ 発光強度の VI/II 比依存性は無添加の時とほぼ同じである。

これらの試料の電気的特性の VI/II 比依存性を図 3.11 に示す。n_{300K}、μ_{300K} はそれぞれ 300 K でのキャリア濃度、ホール移動度であり、μ_{max} はホール移動度の最大値である。N₂ ガスでは N はあまり多量には取り込まれないので、I₂ 発光強度と同様、電気的特性は無添加 ZnSe 層の特性とほぼ同じである。異なった成長実験間では、データにバラツキがあるものの、N₂ を流した場合でも、μ_{max} は FB 発光強度が最小となる VI/II ~ 7 で最大となるように思われる。

N を添加した試料で、FB

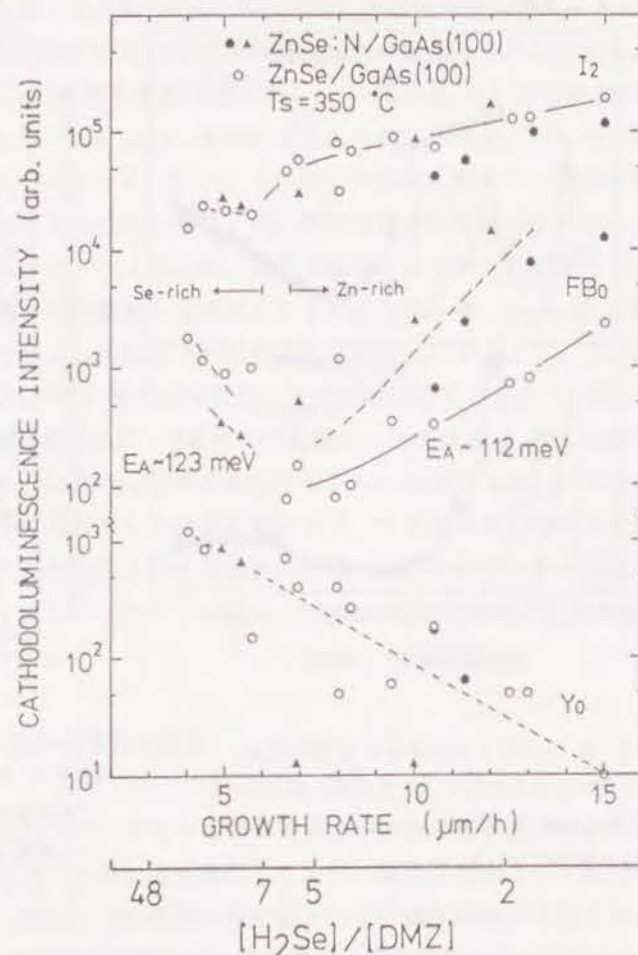


図 3.10 無添加、N 添加 ZnSe エピタキシャル成長層の FB₀、I₂、Y₀ 発光強度の VI/II 比依存性。横軸の成長速度は VI/II 比の指標として使用。ドーパントガスは N₂。白丸印は無添加、黒印は N 添加 ZnSe 層の特性。黒色で同じ印は一回の成長実験で得られた試料の特性。VI/II ~ 7 を境として、低 VI/II 比側では VI/II 比が小さいほど、浅い N アクセプター (E_a ~ 112 meV) による FB 発光強度が増加する。高 VI/II 比側では N 添加はできず、異なったアクセプター (E_a ~ 123 meV) ができており、その濃度が VI/II 比の増加と共に増加している。

発光強度が明確に増加しているにも拘らず、N を添加していない試料より μ_{max} が大きい試料がある。このことは N が主なアクセプター種ではないことを示している。第 4-3 節で示すように、低 VI/II 比で作製された試料中の主なアクセプター種は原料の DMZ に由来する Se 位置の炭素 (C_{Se}) と思われる。

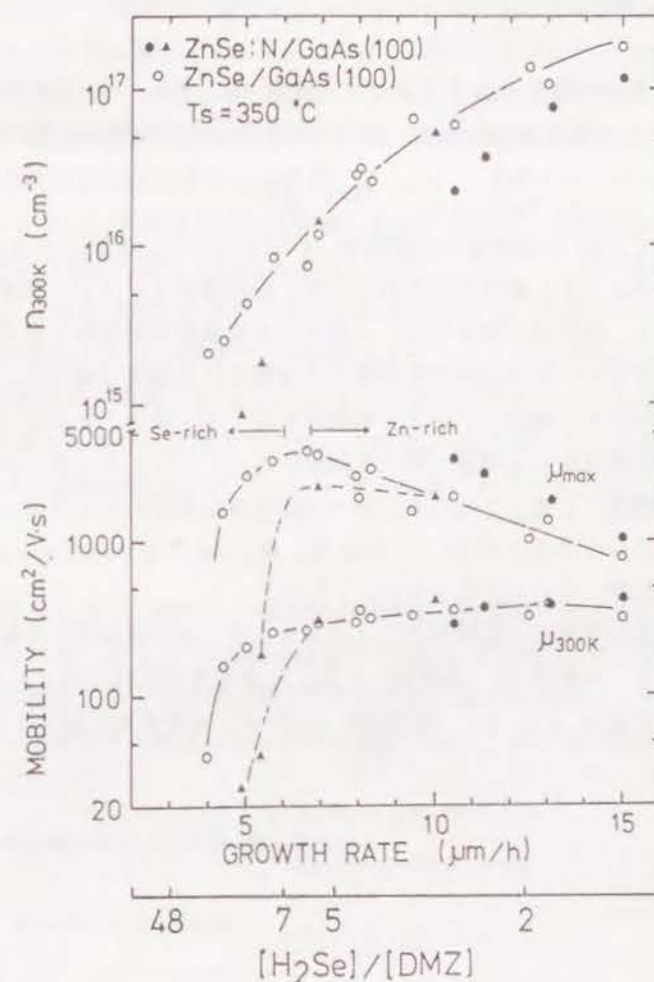


図 3.11 無添加、N 添加 ZnSe エピタキシャル成長層の 300 K でのキャリア濃度 n_{300K}、50 K 付近に現れる移動度の最大値 μ_{max}、300 K での移動度 μ_{300K} の VI/II 比依存性。横軸の成長速度は VI/II 比の指標として使用。白丸印は無添加、黒印は N 添加 ZnSe 層の特性。黒色で同じ印は一回の成長実験で得られた試料の特性。N₂ ガスでは N はあまり多量には取り込まれないので、N 添加 ZnSe 層の特性は無添加 ZnSe 層の特性とほぼ同じ。

3-5 電気的特性の解析

ドナー濃度 N_D 、アクセプター濃度 N_A 、ドナーのイオン化エネルギー E_D は通常キャリア濃度 n の温度依存性から、以下の非縮退近似式を用いて求められる。

$$\frac{n(n+N_A)}{N_D-N_A-n} = \frac{1}{2} N_c \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \quad (3.1)$$

ここで、 N_c は伝導帯の状態密度、 k はボルツマン定数である。この表式から N_D 、 N_A 、 E_D を求めるためには広い温度範囲にわたって、伝導帯のキャリア濃度が求められていなければならない。しかし、化合物半導体では、一般に不純物濃度が相当多くあり、不純物の波動関数の重なりを無視できない。そのため伝導帯電子の運動による電気伝導以外に、不純物に捕らえられた電子が近くの空いた不純物へフォノンの助けを借りて、移ることによっても伝導は起こり得る。低温では不純物準位から伝導帯へ電子を励起するのに十分なエネルギーがなくなるため、不純物伝導が主な伝導機構となる。そのため、ホール係数が伝導帯のキャリア濃度に逆比例するという関係が成り立たなくなる。式 (3.1) から N_D 、 N_A 、 E_D を求めるためには不純物伝導が何度から現れ始めるかを評価しなければならない。¹¹⁶⁻¹¹⁷⁾

伝導帯及び不純物帯の二つのエネルギー帯中の電子の運動により伝導が起こる場合、導電率 σ 、ホール係数 R_H 、移動度 μ は、伝導帯及び不純物帯にある電子数を n_c 及び n_i 、それぞれの移動度を μ_c 、 μ_i 、導電率を σ_c 、 σ_i とすると、以下のように表される。¹²³⁻¹²⁵⁾

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_c + \sigma_i \\ &= en_c \mu_c + en_i \mu_i, \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$R_H = \frac{\sigma_c \mu_c + \sigma_i \mu_i}{(\sigma_c + \sigma_i)^2}, \quad (3.3)$$

$$\mu = \frac{\sigma_c \mu_c + \sigma_i \mu_i}{\sigma_c + \sigma_i}. \quad (3.4)$$

n_c と n_i の和は不純物濃度により決まり一定であるが、温度の減少と共に急激に n_c は減少し、 n_i は増加する。それに比べて μ_c 、 μ_i の温度依存性は無視できる。不純物濃度は母胎原子濃度に比べて少ないから不純物準位の波動関数の重なりは母胎原子間のそれに比べて小さく μ_c 、 μ_i としてよい。そうすると温度を下げたとき $n_c \mu_c = n_i \mu_i$ となる温度付近で比抵抗 $\rho (= \sigma^{-1})$ は一定値に飽和し、 R_H はそこで最大になる。 $n = (eR_H)^{-1}$ としたとき、 n はその温度で最少となる。この温度より高温側では伝導帯伝導が、低温側では不純物伝導が主な伝導様式になる。このような ρ や n の温度依存性は図 3.2 や 3.3 に明確に現れている。

不純物伝導は μ にも大きな影響を及ぼす。 $\mu_c \gg \mu_i$ であるので不純物伝導が極端に大きくはない場合、式 (3.4) は近似的に

$$\mu = \frac{\sigma_c}{\sigma_c + \sigma_i} \mu_c \quad (3.5)$$

$$= \frac{\sigma_c}{\sigma_i} \mu_c, \quad (3.6)$$

となる。低温での μ_c は、通常、イオン化不純物の散乱によって規制されており、 $T^{3/2}$ の温度依存性を示すが、不純物伝導が大きくなるに連れ、 μ は (σ_c/σ_i) の項のため $T^{3/2}$ より急な温度勾配を持つことになる。この様子は図 3.4 にはっきりと現れている。不純物伝導が現れない試料 2D, 4C, 4D では低温では $T^{3/2}$ の温度依存性を示しているが、不純物伝導が現れている試料 1A, 1B, 2A-2C では $T^{3/2}$ より急な温度依存性を示している。

以上のように、不純物伝導は n や μ の温度依存性に大きな影響を及ぼす。不純物伝導が影響を及ぼし始める温度は n の温度依存性からだけでははっきりとしない。しかし、その温度は、式 (3.3)、(3.4) から、 n でも μ でもほぼ同じと思われる。不純物伝導は μ を減少させる方向に働くため、本研究では低温の移動度の大きい領域での移動度からフィッティングにより、イオン化散乱中心濃度 $(n + 2N_A)$ を求めた。低温での n は N_A より十分に小さいので、この方法により、 N_A や不純物伝導が現れ始める温度をほぼ決定できる。この N_A の値を用いて、不純物伝導が現れない温度領域でのキャリア濃度依存性に式 (3.1) をフィッティングさせ、 N_D 、 E_D を決めた。

次に、電子移動度の温度依存性に付いて述べる。伝導帯中の電子は結晶の周期性の乱れにより散乱され、その移動度が規制される。表 3.1 に半導体結晶中で考えられる電子の散乱機構を示した。¹¹⁸⁻¹¹⁹⁾ 散乱機構は格子散乱、キャリア・キャリア散乱、種々の欠陥による散乱に大別される。ここでキャリア・キャリア散乱はキャリア濃度があまり多くない場合は

表 3.1 化合物半導体中のキャリア散乱機構

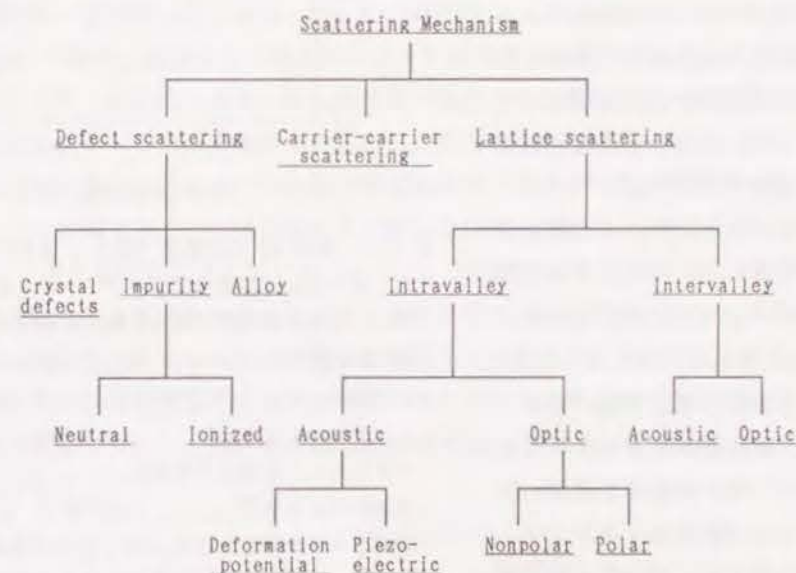


表 3.2 ZnSe の物理定数

Static dielectric constant ϵ_0/ϵ	8.33
High-frequency dielectric constant ϵ_∞/ϵ	5.9
Piezoelectric constant P	0.024
Optic phonon temperature T_{op}	360 K
Longitudinal elastic constant c_l	$1.03 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$
Acoustic phonon deformation potential E_1	4.2 eV
Band-gap energy E_g	2.82 eV
Density of states effective mass m/m_0	0.17

無視できる。また ZnSe のような伝導帯の底が Γ 点にあるような半導体では谷間散乱や非極性光学的フォノン散乱はほとんど起こらない。後述するように、ZnSe のような積層欠陥生成エネルギーの小さい結晶、特にヘテロエピタキシャル層では、拡張欠陥濃度が高く拡張欠陥による散乱は重要と思われるが、キャリアに及ぼす散乱効果はほとんど分かっていない。本研究では、極性光学的フォノンによる散乱、ピエゾ効果による散乱、変位ポテンシャルによる散乱、イオン化不純物による散乱を考慮し、移動度の温度依存性を解析した。中性不純物による散乱の効果は小さいと思われるので無視した。また、自由電子によるスクリーニングの効果は極性光学的フォノンによる散乱やイオン化不純物による散乱に影響を及ぼすので考慮した。ZnSe では光学的フォノンエネルギーは 31.4 meV であり、デバイ温度は 364 K である。それ故、極性光学的フォノンによる散乱は高温でない限り、非弾性散乱であり、緩和時間を定義することはできない。結晶中の電子移動度を正確に計算するためにはすべての散乱項をボルツマン方程式に含めそれを繰り返し法か変分法で解かなければならない。¹¹⁹⁻¹²¹⁾ 各散乱項対

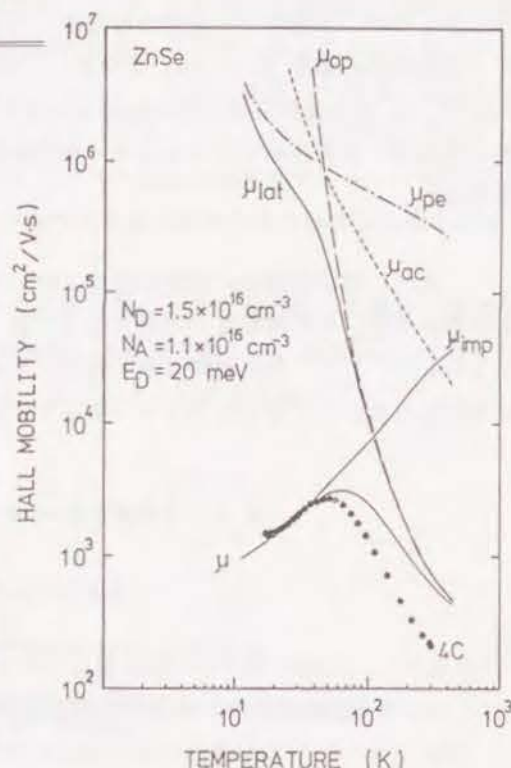


図 3.12 試料 4C の移動度 (図 3.4 参照) と繰り返し法を用いて低温でフィッティングさせた移動度 μ の温度依存性。用いた物理定数は表 3.2 に、 N_D 等は図中に示す。 μ_{op} は極性光学的フォノンによる散乱、 μ_{ac} は音響学的フォノンによる変位ポテンシャルによる散乱、 μ_{pe} は音響学的フォノンによるピエゾ効果による散乱、 μ_{lat} はイオン化不純物による散乱、 μ_{imp} は格子散乱、によって規制される移動度である。70 K 以上で実験値が計算値より小さいのは拡張欠陥による散乱のためと思われる。

応する移動度の逆数和が近似的に移動度の逆数になると言う Matthiessen 則は用いず、ここではボルツマン方程式を繰り返し法で解いた。用いた ZnSe の物理定数を表 3.2 に示す。

図 3.12 は試料 4C の移動度の温度依存性 (図 3.4 参照) とそれにフィッティングさせた移動度 μ を示したものである。ここで μ_{op} は極性光学的フォノンによる散乱、 μ_{ac} は音響学的フォノンによる変位ポテンシャルによる散乱、 μ_{pe} は音響学的フォノンによるピエゾ効果による散乱、 μ_{lat} はイオン化不純物による散乱、 μ_{imp} は上記の三つのフォノン散乱、によって規制される移動度である。またイオン化不純物濃度は図中の N_D , N_A , E_D を用いて計算し、アクセプターはすべて -1 荷に帯電していると仮定した。この図から分かるように、電子移動度は室温付近では極性光学的フォノンによる散乱により、100 K 以下ではイオン化不純物の散乱により主に規制されている。この試料では不純物伝導が現れないので、 $T < 50$ K で $T^{3/2}$ の温度依存性を示しており、計算結果とよく一致している。しかし、 $T > 50$ K では、計算値は実験値よりずいぶん大きくなっている。もしこの試料が完全性の高い結晶膜であるなら、300 K の移動度は $620 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であるはずであるが実験値は $210 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。室温付近の移動度が小さいのは多くの研究者によって観測されている。^{52, 74, 92, 122-128)} この不一致は、3-3 節で述べたように、積層欠陥や転位等の拡張欠陥によるものと思われる。キャリア濃度が十分にあり、抵抗もそれほど高くないにも拘らず、室温付近の移動度が小さくなるほど、ホール効果の測定にノイズが多くなり、 γ 発光が強くなり、全発光強度も弱くなるためである。拡張欠陥による散乱の温度依存性は不明であるが、実験値が $T \geq 70$ K で μ_{lat} と同じ温度勾配をしていることから、低温ではその効果は小さいと思われる。それ故、低温での移動度から評価したアクセプター濃度はそれほどの誤差はないと思われる。

図 3.13 はキャリア濃度の温度依存性にフィッティングした結果である。不純物伝導が現れない試料では全温度範囲にわたってほぼ一致している。以上のような方法で、図 3.5 に示された各試料に対して N_D , N_A , E_D を評価した結果を表 3.3 に示す。 N_D と N_A の VI/II 比依存性は次章で述べる。

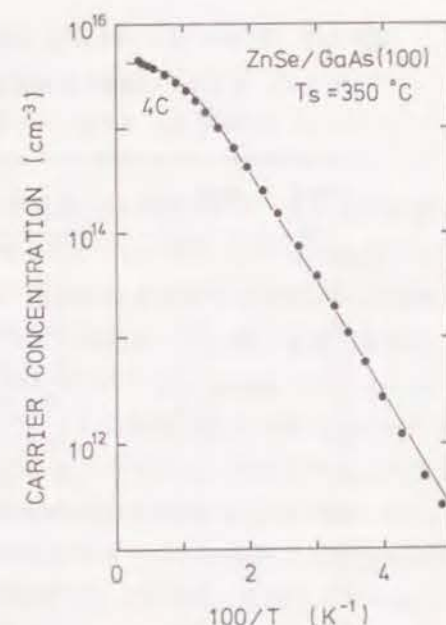


図 3.13 試料 4C のキャリア濃度の温度依存性 (図 3.3 参照) にフィッティングさせた結果。

表 3.3 キャリヤー濃度と移動度の温度依存性から評価した無添加 ZnSe 層中のドナー濃度 N_D 、アクセプター濃度 N_A 、ドナーのイオン化エネルギー E_D

試料名	膜厚 (μm)	$N_D (\text{cm}^{-3})$	$N_A (\text{cm}^{-3})$	$E_D (\text{meV})$	N_A/N_D
1A	15.0	4.7×10^{17}	1.5×10^{17}	6.6	0.32
1B	12.5	3.15×10^{17}	1.05×10^{17}	9.0	0.33
1C	9.4	1.24×10^{17}	4.2×10^{16}	13.5	0.34
1D	7.9	4.7×10^{16}	1.5×10^{16}	16.0	0.32
2A	13.0	1.92×10^{17}	6.2×10^{16}	12.0	0.32
2B	10.5	1.06×10^{17}	3.1×10^{16}	14.5	0.29
2C	8.3	4.1×10^{16}	1.3×10^{16}	17.0	0.32
2D	6.9	2.07×10^{16}	8.7×10^{15}	18.0	0.42
4A	8.0	5.8×10^{16}	2.4×10^{16}	14.5	0.41
4B	5.7	1.88×10^{16}	9.7×10^{15}	18.0	0.51
4C	5.0	1.52×10^{16}	1.1×10^{16}	17.0	0.71
4D	4.4	2.27×10^{16}	2.0×10^{16}	17.0	0.88
4E	4.0	—	—	—	—

3-6 結語

ZnSe エピタキシャル成長層の電気的特性、発光特性はお互いに良い相関を示し、原料の VI/II 比に大きく依存した。室温のキャリア濃度は VI/II 比の増加と共に単調に減少するが、移動度の最大値 μ_{\max} は VI/II ~ 7 で最大となった。この VI/II 比で FB 発光強度や I_2 発光強度も最少となる。電気的特性からも、発光特性からも、成長中に取り込まれるドナー、アクセプター量が VI/II ~ 7 で最少となっていることが分かる。また、この VI/II 比を境として、成長中に取り込まれるアクセプター種が異なっていることが FB 発光エネルギーの違いから分かる。また、VI/II ≤ 5 では、 N_2 ガスによっても N が取り込まれ、VI/II 比が小さくなるほど多量に取り込まれることが FB 発光強度から分かる。一方、VI/II ≥ 10 では、 N_2 ガスでは N は取り込まれず、異なった浅い準位を形成するアクセプターが取り込まれ、その濃度は VI/II 比が大きくなるほど増加している。このように、電気的特性も発光特性も共に明確な VI/II 比依存性を示し、ZnSe エピタキシャル成長層の組成が原料流量比に依存して化学量論的組成からずれていることを示唆している。更に、伝導帯伝導と不純物伝導が起こっている系でのキャリア濃度や移動度の温度依存性から N_D や N_A を評価する方法を述べた。ボルツマン方程式を繰り返し法で解き、電子の移動度の温度依存性を解析し、 N_A を評価した。その値を用い、キャリア濃度の温度依存性から、 N_D 、 E_D を決めた。また積層欠陥等の拡張欠陥によると思われる散乱が室温付近の電子移動度に大きな影響を及ぼすことを示唆した。

4-1 緒言

高抵抗結晶を Zn 融液中で長時間熱処理すると低抵抗化する。^{1,2)} また高圧溶融法でも Zn 過剰な雰囲気下で低抵抗 n 型結晶が作製されている。^{3,129,130)} これらの結晶中のドナーやアクセプター種の起源に付いては、時間分解発光、選択励起発光、発光のゼーマン効果、光検出常磁性共鳴吸収のスペクトル等の光学的測定手段やホール効果、光伝導、過渡容量応答 (Deep Level Transient Spectroscopy) 等の電気的測定手段を用いて、古くから調べられている。¹³¹⁻¹³³⁾ しかし、今だに電気的特性や光学的特性を左右しているのは内因性の格子欠陥か外因性の不純物かという議論がある。MBE 法や MOVPE 法を用いたエピタキシャル成長でも、低温で成長させると不純物を添加しなくても、成長させたままの状態でも低抵抗 n 型 ZnSe 膜ができる。^{6,7)} これらの方法では不純物の混入が少ないと考えられているため、内因性の格子欠陥の可能性が大きい。¹³⁴⁾ ZnSe のエピタキシャル成長の研究はほとんどが GaAs 基板上へのヘテロエピタキシャル成長であるため、低抵抗エピタキシャル成長層中のドナー種の起源については GaAs 基板から拡散した Ga、⁸⁶⁾ 原料に含まれている Cl¹³⁵⁾ という意見もあり、定説はない。

本章では、電気的特性からドナー、アクセプター濃度の VI/II 比依存性を求め、発光特性や N_2 ガスを用いた N 添加効率の VI/II 比依存性をも考慮し、ドナー、アクセプター種の起源に付いて考察する。成長条件によっては内因性の格子欠陥も外因性の不純物も主なドナー種となり得ること、また化学量論的組成からのずれが電気的特性や発光特性を左右することを明らかにする。Zn 融液処理による低抵抗化や高温成長では高抵抗になり易く、Zn 位置に不純物が混入し易い原因等に付いては次章で考察する。

4-2 無添加 ZnSe 層中のドナー、アクセプター濃度の原料流量比依存性

無添加 ZnSe エピタキシャル成長層のキャリア濃度と移動度の温度依存性から、前章で述べた方法で評価した N_D と N_A の VI/II 比依存性を図 4.1 に示す。VI/II ~ 7 で N_D 、 N_A 共に最少となっており、それより低 VI/II 比側では VI/II 比が減少するに連れ、 N_D 、 N_A 共に増加し、ほぼ補償度は $N_A/N_D \sim 0.3$ と一定になっている。一方、高 VI/II 比側では VI/II 比の増加と共に、 N_D 、 N_A 共に増加するが、 N_A の増加が急激で、 $n_{\text{seex}} \sim N_D - N_A$ は小さくなっており、補償度はほぼ 1 に近づいてくる。このような N_D と N_A の VI/II 比依存性は中性ドナーに束縛された励起子発光 I_2 強度や異なったアクセプターが関与している FB、FB' 発光強度の VI/II 比依存性と良く一致している。このことは電気的特性から求めた N_D と N_A がそれほど間違っただけでないことを示している。

4-3 無添加 ZnSe 層中のドナー、アクセプター種の起源

ZnSe 中のドナー不純物としては Zn 位置の III 族元素 (III_{Zn} : Al_{Zn} , Ga_{Zn} , In_{Zn})、格子間位置の I 族元素 (I_{int} : Li_{int} , Na_{int})、または Se 位置の VII 族元素 (VII_{Se} : Cl_{Se} , Br_{Se} , I_{Se}) が考えられ、ドナー型格子欠陥としては格子間 Zn (Zn_{int}) や Se 空孔 (V_{Se}) が考えられる。

図 4.1 に示したように、電気的特性から求めた N_D , N_A は原料流量比に大きく依存する。この原料流量比依存性は図 3.7 の中性ドナーに束縛された励起子発光 (I_2) やアクセプターが関与する発光 (FB) 強度の原料流量比依存性とも良く一致する。また図 3.10 に示したように N_2 ガスによる N 添加効率にも明確な原料比依存性がある。 N_D , N_A の原料流量比依存性は三つの領域に分けることができる。低 VI/II 比の領域 ($\text{VI}/\text{II} \leq 5$) では、 N_D , N_A は VI/II 比の減少と共に増加し、N 添加効率も増加する。高 VI/II 比の領域 ($\text{VI}/\text{II} \geq 10$) では、 N_D , N_A は VI/II 比の増加と共に増加し、 N_2 では N 添加はできない。中間の VI/II 比の領域 ($10 > \text{VI}/\text{II} > 5$) では N_D , N_A は最少となっている。この三つの領域で主なドナー・アクセプター種の起源は異なっていると思われる。

低 VI/II 比の領域 ($\text{VI}/\text{II} \leq 5$) では、VI/II 比の減少と共に N 添加効率は増加する。N はそのイオン性から Se 位置に入り易いと思われる。もし、ZnSe の組成が VI/II 比に拘らず化学量論的組成に成るなら、ZnSe 中に取り込まれる N 濃度は VI/II 比に依存しないと思われる。なぜなら、N が Se 位置に入る確率は Se 原子との競合過程であり、N 濃度は入射頻度と付着確率との積に比例するが、本実験条件では H_2Se と N_2 濃度は一定であるためである。しかし、ZnSe の組成が VI/II 比に依存して化学量論的組成からずれ、 V_{Se} や V_{Zn} ができると仮定すると、 V_{Se} ができやすい VI/II 比ほど N は取り込まれ易くなる。本実験では $\text{VI}/\text{II} \leq 5$ で、VI/II 比の減少と共に N 添加効率は増加する。このことは低 VI/II 比ほど V_{Se} が多数できていることを示唆している。窒素だけでなく、その他の不純物に関しても組成に依存した添加効率が期待できる。即ち、I~III 族元素不純物は組成が Se 過剰になり V_{Zn} ができ易い成長条件下ほど添加効率が高くなり、V~VII 族元素不純物は Zn 過剰で V_{Se} ができ易い成長条件下ほど添加効率が高くなると考えられる。

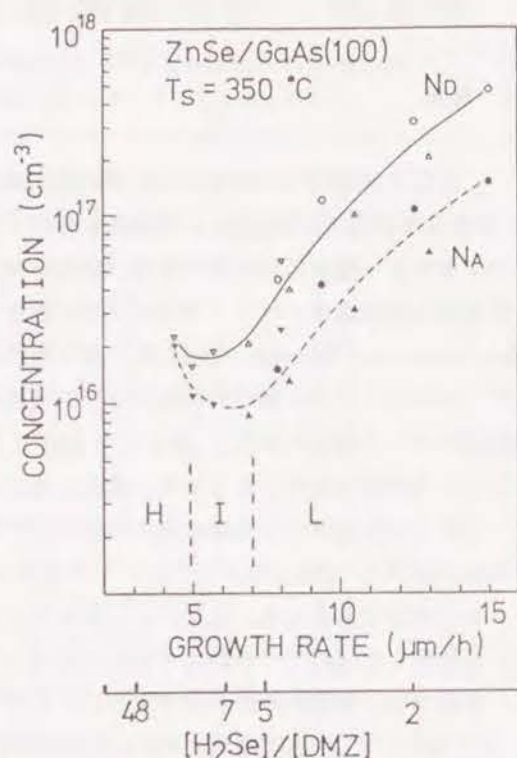


図 4.1 無添加 ZnSe エピタキシャル成長層のキャリア濃度とホール移動度の温度依存性から評価したドナー濃度 N_D 、アクセプター濃度 N_A の VI/II 比依存性。横軸の成長速度は VI/II 比の指標として使用。

低 VI/II 比の領域 ($\text{VI}/\text{II} \leq 5$) でのドナー種であるが、 III_{Zn} はこの領域でのドナー種とは考えられない。なぜなら、もしこれらの不純物が原料の DMZ に含まれているなら、DMZ の流量が多いほど多く流れているが、成長層中に取り込まれるのは Zn との競合過程であるため、単位体積当りの不純物量としては DMZ 流量にあまり依存しないと思われる。もしこれらの不純物が原料の H_2Se に含まれているなら、 H_2Se の流量は基板表面全域ではほぼ一様であるから、単位体積当りの不純物量は DMZ の増加 (VI/II 比の減少) と共に減少すると思われる。これらの不純物が成長環境から取り込まれるとしても同様である。以上の理由により、III 族元素は低 VI/II 比の領域でのドナー種ではないと思われる。I 族元素が原料の DMZ に含まれているなら、DMZ 流量が多いほど多く取り込まれるが、選択的に格子間位置だけに取り込まれるとは考えられず、 I_{int} がこの領域でのドナー種とは考えられない。図 4.1 の試料はすべて 1 時間成長させたもので、横軸の成長速度は μm 単位での膜厚でもある。膜厚の増加と共に、 N_D は増加している。このことは GaAs 基板から拡散した Ga や基板処理時に用いた塩酸による残留 Cl や格子不整合に起因するなんらかの格子欠陥がドナーの起源でもないことを示している。 VII_{Se} は低 VI/II 比の領域でのドナー種として可能性はある。もし、DMZ に多量に含まれているなら、Se 位置に取り込まれ易い VII 族元素は原料の VI/II 比が減少するほど多く取り込まれると思われる。しかし、低抵抗の試料と絶縁性の試料との二次イオン質量分析 (SIMS) による Cl^+ イオン強度はほぼ 2 倍程度の差しかなく、Cl がドナー種とは考えられない。また、5-2 節で示すように、 $T_s = 300^\circ\text{C}$ で成長させると、 $n_{300\text{K}} = 2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ もの ZnSe 層ができる。吉川らは $n_{300\text{K}} = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の ZnSe 層が無添加でできることを報告している。⁵¹⁾ 原料の DMZ の製造過程で塩素が使用されているが、塩素は蒸留により分離されやすい元素である。それ故、 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ もの多量のキャリア濃度の原因が Cl であるとは考えにくいことである。以上のように、不純物がドナーの起源であるとは考えにくいことである。格子間 Zn (Zn_{int}) は、180 K 以上では安定でない、と言われており、⁴²⁾ また N 添加効率の原料流量比依存性も Zn_{int} では説明できない。低 VI/II 比領域の多量にできるドナー種はセレン空孔 (V_{Se}) と思われる。低 VI/II 比領域では V_{Se} が多量にできるため、安定な N_2 ガスによっても容易に N を添加でき、 V_{Se} ができ易い条件ほど添加効率は良くなる。第 6 章で述べるように、 NH_3 をドーピングガスとして用いても低 VI/II 比ほど浅い N アクセプターが効率良く取り込まれる。

低 VI/II 比領域 ($\text{VI}/\text{II} \leq 5$) では、 N_D だけでなく N_A も VI/II 比の減少と共に増加し、 $N_A \geq 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の ZnSe 層もできる。この領域では補償度はほぼ一定で、 $N_A/N_D \sim 0.3$ である。図 3.7 のイオン化エネルギー 112 meV のアクセプターは窒素によるものと思われるが、これは主なアクセプターではない。図 3.11 に示したように、N を添加したほうが μ_{max} の大きい試料ができるし、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の N 濃度が無添加で取り込まれるはずもないからである。第 6 章で示すように、低 VI/II 流量比下で NH_3 を少量添加すると、低温の移動度が約 2 倍になり、 $\mu_{\text{max}} = 10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ もの ZnSe 層を再現性良く作製できる。不純物を添加した方が高純度の ZnSe 層ができるという、一見不思議な現象であるが、MOVPE 法では不純物である炭素の化合物が多量にあり、炭素が成長層中に取り込まれるかどうかは成長層の品質に決定的な影響を及ぼす。 H_2Se の

H によっても DMZ の CH_3 が CH_4 になるが、低 VI/II 比ほどその確率は減少し、 CH_4 よりも結合解離エネルギーの小さな CH_3 の状態で DMZ から脱離すると成長層中に取り込まれ易く、また低 VI/II 比ほど Se 位置に取り込まれ易いと思われる。低 VI/II 比では、 NH_3 の添加により、DMZ の CH_3 が安定な CH_4 になる確率が増えるため、成長層中に取り込まれる炭素が減少し、 μ_{max} が増加すると思われる。それ故、 C_{Se} が低 VI/II 比領域でのアクセプター種である可能性が高いと思われる。

中間の VI/II 比の領域 ($10 > \text{VI/II} > 5$) では、化学量論的組成の ZnSe 層ができていると思われる。図 4.1 の電気的特性からも、図 3.10 の発光特性からも、化学量論的組成の ZnSe 層では成長中に取り込まれるドナー、アクセプター濃度が最少になることが分かる。またこの領域を境として、成長中に取り込まれるアクセプター種が異なっている。この領域で取り込まれている $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度のドナーや $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度のアクセプターは種々の不純物によるものと思われる。これらの濃度は公称純度が 6N の DMZ、5N の H_2Se を原料として使用していることともほぼ一致し、そのほとんどが原料から由来している不純物と思われる。

一方、高 VI/II 比の領域 ($\text{VI/II} \geq 10$) では、 N_2 ガスによっては N の浅いアクセプター準位は形成されない。これはこの領域では Se 原料が多く、Se 位置が空になっている時間が短いため、 N_2 ガスでできる微量の N 原子が Se 位置に混入する確率が小さいためと思われる。この領域では、VI/II 比の増加と共に N_D が増加しているが、同時に N_A が急激に増加しており、 $n_{\text{300K}} \sim N_D - N_A$ は減少している。この領域では V_{Zn} が多量にできていると思われる。Zn 位置に取り込まれやすい III 族元素は VI/II 比の増加と共に多くなると思われ、この領域でのドナー種と思われる。この領域でできるイオン化エネルギー 123-130 meV のアクセプター種の起源は不明であるが、 V_{Zn} や I_{Zn} 、及び $\text{V}_{\text{Zn}}-\text{III}_{\text{Zn}}$ 等の複合欠陥の可能性が高いと思われる。

4-4 化学量論的組成からのずれと電気的特性、発光特性

以上のように、 $T_s = 350^\circ\text{C}$ で成長させた ZnSe 層の組成は原料流量比によって制御できると思われる。化学量論的組成からのずれが電気的特性や発光特性を支配する、と言っても過言ではないほどその関連性は強い。表 4.1 にその関連性を示した。組成が Zn 過剰な ZnSe 層ではドナー種は V_{Se} 、アクセプター種は C_{Se} で Zn 過剰になるほど n は増加し、 I_2 発光強度も増加する。また μ_{300K} も比較的大きく、Y 発光強度が弱く、全発光強度も強いことから拡張欠陥濃度は少ないものと思われる。一方、Se 過剰な成長層では、ドナー種は III_{Zn} 、アクセプター種は V_{Zn} が関係した欠陥と思われる。組成が Se 過剰になるほど高抵抗になり、 μ_{300K} も小さく、低温でも大きくならない。また全発光強度が弱くなり、Y 発光強度も強くなることから、Se 過剰な組成になるほど拡張欠陥が多数できているものと思われる。また Se 過剰な成長層では、イオン化エネルギーが 123-130 meV のアクセプターが関与する FB 発光強度が強くなり、浅いアクセプター準位が形成される。化学量論的組成の成長層では 50 K 付近に現れる移動度の最大値 μ_{max} が最も大きい。また FB 発光強度は最も弱くなり、成長中に取り込まれるドナー、アクセプター量が最も

表 4.1 化学量論的組成からのずれと電気的特性、発光特性との関連

組成	電気的特性	発光特性
Zn 過剰 D: V_{Se} A: C_{Se}	$n_{\text{300K}} > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $\mu_{\text{300K}} > 400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	発光強度 強 (I_2) $E_g=112 \text{ meV}$ の FB 発光 Y 発光 弱
Stoichiometric N_D, N_A 最少 D: $\text{III}_{\text{Zn}}, \text{VII}_{\text{Se}}$	$10^{16} > n_{\text{300K}} > 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ $\mu_{\text{max}} \sim 4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ $\mu_{\text{300K}} \sim 250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	FB 発光 弱 Y 発光 明瞭
Se 過剰 D: III_{Zn} A: V_{Zn}	$n_{\text{300K}} < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ μ_{max} 小 μ_{300K} 小	発光強度 弱 $E_g=123 \text{ meV}$ の FB 発光 強 Y 発光 強

少ないことが分かる。本研究で用いた原料の純度や成長環境の清浄度であれば、キャリア濃度は $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。化学量論的組成の成長層では、最も高純度な ZnSe 層ができるが、 $T_s = 350^\circ\text{C}$ では μ_{300K} が小さく、Y 発光も明瞭に観測され、拡張欠陥は相当多く含まれていると思われる。

組成が Se 過剰になるほど I~III 族元素不純物が Zn 位置に、Zn 過剰になるほど V~VII 族元素不純物が Se 位置に入り易いと思われる。しかし、組成が Se 過剰になると拡張欠陥もでき易くなるため、電気的特性や発光特性は劣下すると思われる。III 族元素より VII 族元素の不純物が多量に添加でき、電気的特性や発光特性の劣下が少ない⁸⁻¹¹⁾ のはこのためと思われる。

以上のように、組成のずれと電気的特性、発光特性の関連性が強い、これらの特性から、逆に組成のずれを推測できると思われる。また N_2 ガスは安定であるため DMZ や H_2Se の分解過程に影響せず、分解する N は微量で、ZnSe 中に取り込まれると浅いアクセプター準位を形成するため、発光特性から容易に検出でき、組成が Zn 過剰かどうかを判定する有力な方法と思われる。

一方、確かに V_{Se} が存在していること、C が Se 位置に入っていること、Y 発光が拡張欠陥に束縛された励起子発光であること等を実験的に確かめることも今後の重要な課題である。

4-5 結語

本章では、電気的特性の温度依存性からドナー、アクセプター濃度の原料比依存性を求め、発光特性や N 添加効率の原料比依存性をも考慮し、ドナー、アクセプター種の起源について論じ

た。化学量論的組成からずれていることを直接証明する手段はないが、N の添加効率、電気的特性や発光特性の原料比依存性を矛盾なく説明するためには、原料流量比に依存して ZnSe 成長層の組成が化学量論的組成からずれるとしなければならないことを明らかにした。また、N の添加効率、電気的特性や発光特性から組成のずれを推測できることを述べた。

第5章 成長温度が組成に及ぼす影響

5-1 緒言

基板温度が ZnSe エピタキシャル成長層の物性に大きな影響を及ぼすことは多くの研究者によって報告されている。^{6, 51, 62, 64, 138-141)} しかし、組成との関連で論じたものはない。本章では、基板温度が高くなるに連れ、ZnSe 層の組成が Se 過剰になることを、種々の基板温度で成長させた ZnSe 層の電気的特性、発光特性、N₂ ガスによる N 添加効率、及び T_s = 400 °C で成長させた ZnSe 層の物性の原料流量比依存性から明らかにする。組成が Se 過剰になるほど、I ~ III 族元素不純物が Zn 位置へ取り込まれ易くなり、V ~ VII 族元素不純物が Se 位置へ取り込まれにくくなると思われるが、従来報告されている不純物の添加効率の基板温度依存性はこの傾向に一致しており、基板温度が高くなるほど Se 過剰な組成になることを伺わせている。

5-2 電気的特性、発光特性の基板温度依存性

基板温度 T_s は ZnSe の成長速度、電気的特性、発光特性等に大きな影響を及ぼす。図 5.1 は原料の VI/II 比を一定にして、基板温度だけを変えて成長させた無添加 ZnSe エピタキシャル層の CL スペクトルである。表 5.1 にはこれらの試料の成長速度や電気的特性を示している。表 5.2 に成長条件を示す。T_s = 300 °C で成長させた試料では、全発光強度が強い。特に、深い準位が関係している 600 nm 程度の発光が強い。I₂ ピーク発光強度は T_s = 350 °C の試料ほど強くない。しかし、I₂ 発光ラインは幅が広く、約 5 meV 低エネルギー側へシフトしている。この原因は非常に多量にある V_{Se} のためと思われる。 $n_{300K} = 2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から判断して V_{Se} $\sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ はあると思われる。I₂ 発光ピークがブロードであり、深い準位が関与する発光も強い。FB 発光はほとんど観測されない。電気的特性からも発光特性からも、この試料は非常に Zn 過剰な組成になっていると思われる。T_s = 350 °C で成長させ

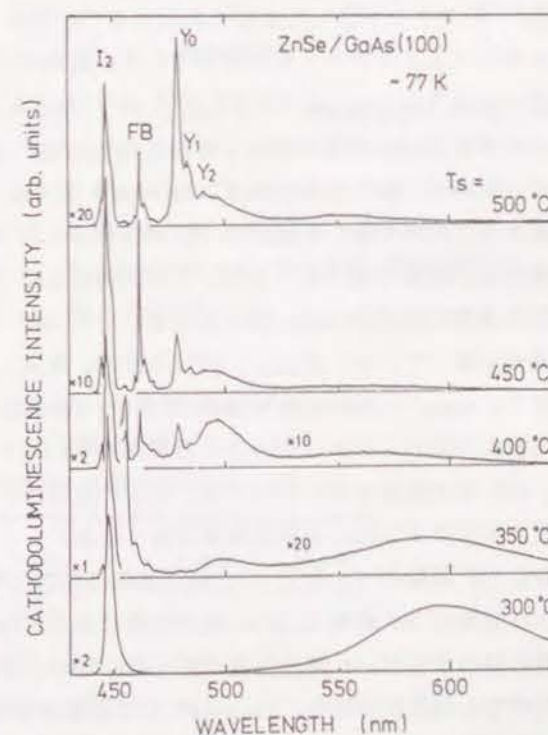


図 5.1 無添加 ZnSe エピタキシャル成長層の 77 K での CL スペクトルの基板温度依存性。これらの試料は VI/II ~ 2.3 で成長させた。膜厚や電気的特性は表 5.1 に示す。

長速度や電気的特性をも示してある。これらの試料では 4 種類の FB 発光ピークがはっきりと見える。これらの発光ピークは励起強度に対して 1 次関数的に増加し、そのエネルギーは変わらないことから FB 発光と思われる。これらのエネルギーは 2.700, 2.686, 2.672, 2.650 eV であり、これらの発光に対応するアクセプターのイオン化エネルギーはそれぞれ 109, 123, 137, 159 meV である。最も強度の強い 2.686 eV のピークは鋭く、S パラメータは異常に小さい。この 123 meV のイオン化エネルギーを持ったアクセプターの起源は不明であるが Se 過剰な組成になるほど強くなるように思われる。2.700 eV のピークはイオン化エネルギーが 109 meV と N アクセプターのイオン化エネルギーとほぼ等しいが、N₂ ガスを添加してもこの発光ピークは増加しないことから、N アクセプターではないと思われる。基板温度が高いほど、N₂ は分解し易いが、N 添加できないことは、これらの試料が Se 過剰な組成を持っていることを示唆している。

試料 E は Se 過剰な ZnSe 層の典型的な特性を示している。即ち、高抵抗であり、全発光強度が弱く、相対的に Y 発光強度が強く、4 種類の FB 発光ピークがある。これらの特徴は原料の VI/II 比が減少するに連れ、徐々に弱くなってくる。試料 C では表 5.3 に示したように、低温では高抵抗のため電気的特性は測定不能であったが、室温では測定可能で、 $n_{300K} = 5.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_{300K} = 137 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。組成は Se 過剰であるものの、電気的特性が測定できる程度になっている。このような試料ではホール効果測定時に測定電圧依存性があり、ノイズも多く、Y 発光が強く、全発光強度が余り強くないことから判断しても、拡張欠陥が多くあると思われる。試料 A では比抵抗は比較的小さく、 $n_{300K} = 3.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ である。この試料では $\mu_{max} = 7600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と非常に大きく、ほぼ化学量論的組成の ZnSe 層と思われる。 μ_{max} が大きいにも拘らず、 μ_{300K} が比較的小さく、Y 発光ピークが明瞭なのは化学量論的組成の ZnSe 層の特徴でもある。化学量論的組成の ZnSe 層でも、基板温度が高いほど積層欠陥ができ易いため、 μ_{300K} が小さく、Y 発光ピークが明瞭になっていると思われる。しかし、4 種類の FB 発光ピークや N₂ ガスでは N 添加できないことはこの試料がまだ Se 過剰な組成になっていることを示唆している。

試料 P は最も低い VI/II 比条件下で作製したものである。送り込みの VI/II 比は 1.5 であった。DMZ ノズルと基板との距離から判断して、この試料表面上の実質的な VI/II 比は 0.3 以下と思われる。しかしこの試料でも、 $n_{300K} = 2.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と小さく、2.868 eV の鋭い FB 発光ピークは明瞭である。これらの特徴は、Ts = 400 °C では低 VI/II 比でも、Zn 過剰な ZnSe 層の作製が困難なことを示唆している。

Ts \geq 375 °C では低 VI/II 比でも Zn 過剰な ZnSe 層を作製できなかった。化学量論的組成の ZnSe 層を作製するためには、基板温度が高くなるに連れ、急激に VI/II 比を減少させねばならなかった。低抵抗の ZnSe 層は Ts = 450 °C では作製できたが、Ts = 500 °C では低 VI/II 比でもできなかった。

さて、一定の原料流量比下でも、基板温度が高くなるに従って、なぜ Se 過剰な組成になるのだろうか。原料の分解効率の違いがその一つの原因である可能性も否定できない。DMZ の平均結合解離エネルギーは 42 kcal/mol¹⁴²⁾、H₂Se のそれは 76 kcal/mol¹⁴³⁾ である。そのため

Ts = 350 °C で化学量論組成になるような VI/II 比であっても、基板温度が高くなるに従って、相対的に H₂Se の分解効率が高くなり、実質的な Se 供給量が多くなるためである。しかし MOVPE 成長では表面反応的な要素も強く、それぞれの原子の付着係数の温度依存性も不明であるため、真の原因に付いては今後の研究に待たねばならない。

Ts = 450 °C で作製した ZnSe 層でも、層厚の増加と共に n_{300K} は減少する。これらの層厚は 3 μm 以上であったが、このことは、この程度の基板温度では、成長中に GaAs 基板からの Ga の拡散はそれほど大きくなく、Ga₂N が主なドナー種ではないことを示している。

ZnSe エピタキシャル成長層の物性は基板温度や原料流量比だけではなく、他の多くの要因に依存する。その中でも、特に水素は DMZ の分解に大きな影響を及ぼす。DMZ 流量が一定の下では、成長速度は水素流量と共に増加し、水素流量一定の下では、成長速度は DMZ 流量と共に増加するが、高 DMZ 流量下では飽和し、その値は反応管内の真空度を悪くしても増加しない。¹¹⁵⁾ 試料 P は丁度このような高 DMZ 流量下で作製しており、低 VI/II 比条件下にも拘らず、成長速度や移動度が小さく発光強度も弱い。このような成長条件下では、試料表面が DMZ で覆われており、DMZ の分解速度が成長速度を律速しているため、真空度を悪くしても成長速度は増加しないと思われる。水素は DMZ の分解を速めるだけでなく、DMZ のメチル基からの炭素汚染量にも影響し、成長層の品質に大きな影響を及ぼしていると思われる。それ故、成長機構を理解することは良質な ZnSe 層作製に不可欠なことである。次章で成長機構と炭素汚染の関連を考察する。

5-4 成長温度が組成と不純物添加効率に及ぼす影響

基板温度が ZnSe エピタキシャル成長層の電気的特性や発光特性に及ぼす影響は多くの研究者により調べられている。八百らは、MBE 法で作製した ZnSe 層は、Ts \leq 370 °C では、無添加でも低抵抗層が作製できるが、Ts \geq 400 °C では高抵抗層しか作製できないと報告している。⁶⁾ 藤田らは、MOVPE 法で作製した ZnSe 層は Ts \leq 320 °C で低抵抗、Ts > 350 °C では高抵抗になり、Ts が高くなるに連れ、V₂N に束縛された励起子発光と思われる I_{10000} 発光、¹⁴⁴⁻¹⁴⁷⁾ ドナー・アクセプター (D-A) 対発光、Y 発光の強度が増加することを報告している。¹³⁶⁾ 吉川らも、Ts が高くなるに従い、 n_{300K} が減少し、Ts > 400 °C では高抵抗層しかできず、バンド端発光が消えてしまうと報告している。¹⁴⁸⁾ また藤田らは、有機金属だけを原料とした MOVPE 法で Ts = 500 °C では高抵抗な ZnSe 層しかできないが、光照射により原料を分解させることにより、Ts = 300 °C でも ZnSe 層を成長させることができ、 n_{300K} が 10^{16} – 10^{17} cm^{-3} であることを報告している。¹⁴⁹⁾ このような報告と本研究の結果とは良く一致する。

高温成長では、組成が Se 過剰になり、Zn 位置に I~III 族元素不純物が混入し易く、V~VII 族元素不純物は Se 位置にも取り込まれにくくなると思われる。柴田らはエチルヨウ素 (C₂H₅I) を用いて MOVPE 法で 1 添加 ZnSe の電気的特性の基板温度依存性を報告している。¹⁸⁾ それによると Ts = 300 °C では $n_{300K} = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の ZnSe 層ができるが、Ts の増加により n_{300K} は単調に減少し、Ts = 450 °C では $n_{300K} = 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ となっている。吉川らも同様な

方法で T_s が 260 から 330 °C へ高くなると n_{300K} が 5×10^{17} から $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ へ減少することを報告している。¹⁵⁰⁾ また彼らは、 NH_3 を用いた N 添加 ZnSe においても、 T_s が 300 °C から 360 °C へ高くなると、N の取り込まれ率が減少することを FB 発光や中性の N に束縛された励起子発光強度から明かにしている。¹⁵¹⁾ 3 章で N_2 ガスによる N 添加効率が化学量論的組成からのずれに大きく依存することを示した。次章では、Zn 過剰な ZnSe 層ができる成長条件下では、少量の NH_3 の添加によっても効率よく N 添加できることを示す。図 5.3 は鎌田らによる DMZ とジメチルセレン $[(\text{CH}_3)_2\text{Se}, \text{DMSe}]$ を原料とした MOVPE 法において、トリエチルアルミニウム $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}, \text{TEA}]$ と HCl をドーパントガスとし、 $T_s = 500$ °C での、それぞれのドナー性不純物によるキャリアー濃度の変化を示したものである。⁹⁾ 原料の VI/II 比は 1.8 と小さく、DMSe は安定で分解しにくいと言われているにも拘らず、Al は少ない流量で有効に取り込まれているのに対して、Cl は Al に比べて 3 桁ほど取り込まれにくくなっている。これは高温成長では成長表面が Se 原子で覆われやすくなっているため、Al の方が取り込まれやすくなっているものと思われる。また VI/II 比を 0.9 と小さくすると Cl は多く取り込まれると報告している。¹⁵²⁾ 一方、基板温度が低い場合は Al 等の III 族元素より Cl 等の VII 族元素の不純物が多量に添加でき、特性も優れていると報告されている。⁸⁻¹¹⁾ 以上のように、高温成長になるほど ZnSe エピタキシャル成長層の組成が Se 過剰になり、I ~ III 族元素不純物を取り込み易くなるとすれば、報告されている種々の不純物の取り込まれ効率を矛盾なく説明できる。

高温成長になるほど、ZnSe の組成が Se 過剰になると仮定すれば、バルク結晶等で報告されている種々の現象が素直に理解できる。バルク結晶は高温で成長させねばならず、成長させたままの状態では高抵抗になるのが普通である。しかし、バルク結晶でも Zn 原料を多くし、組成が Se 過剰に成り過ぎないようにすれば低抵抗結晶が作製可能である。Fischer³⁾ や菊間ら^{129, 130)} は高圧溶融法で低抵抗結晶を作製しているが、例外なしに、Zn 過剰な条件下で作製している。この場合、 V_{Zn} の生成が抑制され、 III_{Zn} が浅いドナーとして有効に働くと思われる。高温成長で

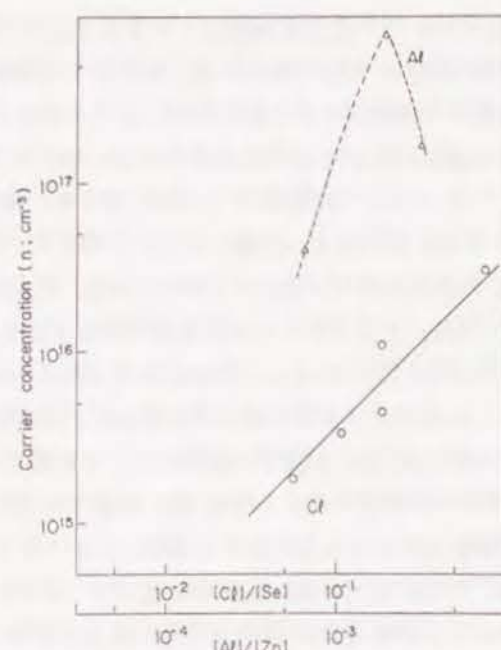


図 5.3 $T_s = 500$ °C での Al と Cl によるキャリアー濃度の変化。この図は Kamata et. al. [J. Cryst. Growth 86(1988)285] より掲載。DMZ と DMSe を原料、TEAl と HCl をドーパントガスとし、VI/II=1.8。高温成長では ZnSe の組成が Se 過剰になるため、Al の方が取り込まれ易く、少量のドーパントでキャリアー濃度が高くなっている。

作製した高抵抗結晶でも、Zn 融液中で長時間熱処理すると、低抵抗になることは良く知られている。^{1, 2)} これは、高温成長で多量に生成された V_{Zn} や III_{Zn} 、及びそれらのアクセプター型複合欠陥 $V_{Zn}-III_{Zn}$ が、長時間の Zn 融液処理により V_{Zn} が消去され、 III_{Zn} が浅いドナーになるために、低抵抗化すると思われる。Zn 融液処理により $I_{1.4eV}$ 発光が減少し、 I_2 発光や D-A 対発光が増加することが知られている。 $I_{1.4eV}$ 発光の減少は V_{Zn} の減少のため、 I_2 発光や D-A 対発光の増加は孤立した I_{Zn} や III_{Zn} が増加するためと思われる。¹⁴⁵⁾ Merz らは ZnSe 結晶中の置換型ドナーの発光特性を詳細に調べているが、Zn 過剰な雰囲気下で作製した試料で孤立した置換型ドナーによる発光が得られると報告している。^{22, 153, 154)} これは Se 過剰な組成になり過ぎると V_{Zn} が高濃度に含まれ、複合欠陥ができ易くなるためと思われる。Merz らは、Br や I は結晶中に取り込まれないと報告している。また、Cl は取り込まれるものの、III 族元素不純物に比べて非常に少量しか取り込まれないと報告している。¹⁵⁴⁾ 低温成長ではこれらの不純物は非常に多く取り込まれると報告されているが、^{11, 150, 155)} これも組成と関連していると思われる。Merz ら^{153, 154)} や井垣ら¹⁵⁶⁾ は Zn 過剰な雰囲気下で高純度結晶を作製し、D-A 対発光の解析から、ドナー、アクセプターが共に Zn 位置にあると報告している。このことは Zn 過剰な雰囲気下にも拘らず、結晶の組成は Se 過剰になっていることを伺わせている。ZnSe 結晶の光学特性は古くからよく研究されているが、 V_S に関連した励起子発光や V_S を含んだ D-A 対発光はほとんど報告されていない。^{22-24, 26, 153, 154, 156-160)} また ZnSe 結晶では組成のずれに関連した格子欠陥ではなく不純物が電気的特性や発光特性を左右していると言われているのも、ある一面では正しいと思われる。なぜなら、高温成長では Zn 過剰な雰囲気下でも組成が Se 過剰になり、I ~ III 族元素不純物が Zn 位置に入り易く、Zn 融液処理した結晶では、 V_{Zn} が消去されるため、 III_{Zn} が主なドナー種であり、 I_{Zn} が主なアクセプター種になると思われるからである。MBE や MOVPE 法では成長温度が低く、成長時に組成のずれが小さいため、不純物を取り込まれにくく、特別に高純度な原料を用いなくても、比較的高純度な ZnSe 層を作り易いと思われる。

5-5 結語

本章では、前章で求めた電気的特性や発光特性と化学量論的組成からのずれとの関係から、一定の原料流量比で成長させても基板温度が高くなるに従い、成長層の組成が Se 過剰となること、また $T_s \leq 350$ °C では VI/II 比により組成を制御できるが、 $T_s \geq 375$ °C では Zn 原料を多くしても Zn 過剰な ZnSe 層はできないことを明らかにした。組成が Se 過剰になるほど、I ~ IV 族元素不純物が Zn 位置に、Zn 過剰になるほど、IV ~ VII 族元素不純物が Se 位置に取り込まれ易くなると思われるが、報告されている種々の不純物の取り込まれ効率の温度依存性がこの傾向と一致している。バルク結晶等でも、成長温度が高くなるに従って、Se 過剰な組成になると仮定すると、報告されている現象を統一的に理解することができ、Zn 融液処理による低抵抗化や高温成長では高抵抗になり易い理由も素直に理解できることを示した。

第6章 V族の水素化物がZnSeエピタキシャル成長層の物性に及ぼす影響

6-1 緒言

MOVPE法では原料からの炭素汚染や水素汚染の可能性があるため、MOVPE法を用いてZnSeの特性を制御するためには、成長条件と炭素・水素汚染との関連を調べることも重要である。

GaAsでは、CがAs位置に入れば(C_{As})浅いアクセプターに、Ga位置に入れば(C_{Ga})浅いドナーとなるため、成長条件と炭素汚染の関連が良く調べられている。⁹³⁻¹⁰²⁾ またCは拡散係数が小さいことや活性化率が高いことから、高濃度P型ドーパントとして積極的に利用されている。¹⁰¹⁻¹⁰⁴⁾ Kuechらは、トリメチルガリウム[(CH₃)₃Ga, TMG]とトリメチルヒ素[(CH₃)₃As]を原料としたMOVPE法では炭素汚染が多く、AsH₃を添加すると炭素汚染量が単調に減少することを示し、10¹⁶-10¹⁹ cm⁻³の範囲でC_{As}濃度を制御できることを示した。¹⁰²⁾ 小長井らは、TMGとAs₄を原料としたMOMBE(Metalorganic Molecular Beam Epitaxy)法では、Cが優先的にAs位置に入り、TMGをH₂でバブリングするよりHeでバブリングする方がC_{As}の取り込み量が多く、キャリア濃度が10²¹ cm⁻³のGaAs層も作製できると報告している。¹⁰⁴⁾ これらは炭素汚染の低減に水素が一定の役割を果たしていることを示している。AsH₃の添加やH₂でバブリングすることにより、TMG等のCH₃が安定なCH₄に成り易く、炭素汚染が低減するものと思われる。

一方、ZnSeでは、CがZnSeの物性に及ぼす影響が不明であるため、成長条件と炭素汚染の関連はほとんど調べられておらず、著者の知る限り一件だけである。Giapisらは、Se原料としてH₂Seやメチルアリルセレンナイド[(CH₂CCH₂SeCH₃), MASE]を使用してZnSeをGaAs(100)基板上に成長させ、二次イオン質量分析(SIMS)による炭素濃度や低温での発光特性を調べ、成長条件と炭素汚染の関連を報告している。¹⁰⁵⁾ それによると、H₂SeとDMZを原料とした場合は、炭素汚染はSIMSの検出限界(1×10¹⁸ cm⁻³)以下であるが、MASEとDMZを原料とした場合はVI/II比の増加と共に炭素汚染が多くなり、多い場合は10²¹ cm⁻³の炭素汚染があるとしている。また、SIMSで評価した炭素濃度と2.7920 eVにピークを持つ発光強度とに正の相関があることから、この発光が炭素に束縛された励起子発光(I^C)であり、文献との比較により、Se原料としてメチルセレンノール(CH₃SeH)¹⁰⁶⁾、DMSe^{68,107,108)}、MASEを使用したり、H₂SeとDMZを原料としたMOMBE法でも両原料を基板前方でクラッキングした場合¹⁰⁹⁾にI^Cが現れていることから、CH₃Seが炭素汚染源ではないかと報告している。

高効率の青色発光素子を実現させるためには低抵抗p型ZnSeの作製が不可欠であるため、アクセプター型不純物の添加方法に関する研究が各所で行われている。特に、Nは浅いアクセプター準位を形成し、熱安定性もLiより優れているため、活発に研究されている。蒸気圧制御温度差法やMBE法により低抵抗p型ZnSeの作製が報告されているが、¹⁵⁻²¹⁾ MOVPE法ではまだ確認された方法はない。生産性等を考慮すれば、MOVPE法により低抵抗p型ZnSeを作製する

ことが重要と思われる。

MOVPE法によるN添加の研究は、ほとんどが無添加ZnSeエピタキシャル成長層が高抵抗になるような条件下で行われている。^{25,150,170-172)} このような条件下では、組成がSe過剰になり、Nは取り込まれにくいので、NH₃はH₂Seと同程度流されている。また高抵抗であるため、主にフォトルミネセンスで評価されている。本章では、組成がZn過剰になりV_{Se}が多数できると考えられる成長条件下では、少量のNH₃を添加するだけで浅いNアクセプターを有効に添加できることを示すと共に、n型電気的特性や発光特性の劣化の様子から低抵抗p型結晶の作製困難な原因を調べた。またV族の水素化物であるNH₃, PH₃, AsH₃がZnSeエピタキシャル成長層の物性に及ぼす影響から、MOVPE法でのZnSe成長機構と炭素汚染との関連を調べた。¹⁷³⁾

6-2 電気的特性、発光特性に及ぼす影響

図6.1にNH₃, PH₃, AsH₃, N₂をドーパントガスとして少量添加したときのZnSe層の300 Kでのキャリア濃度n_{300K}をDMZノズルからの距離Dの関数として図示した。用いた成長条件を表6.1に示す。この成長条件下では無添加で2.8×10¹⁶ ≤ n_{300K} ≤ 1.9×10¹⁷ cm⁻³であり、組成がZn過剰であるZnSe層ができおり、4章で述べたように、V_{Se}が主なドナー種

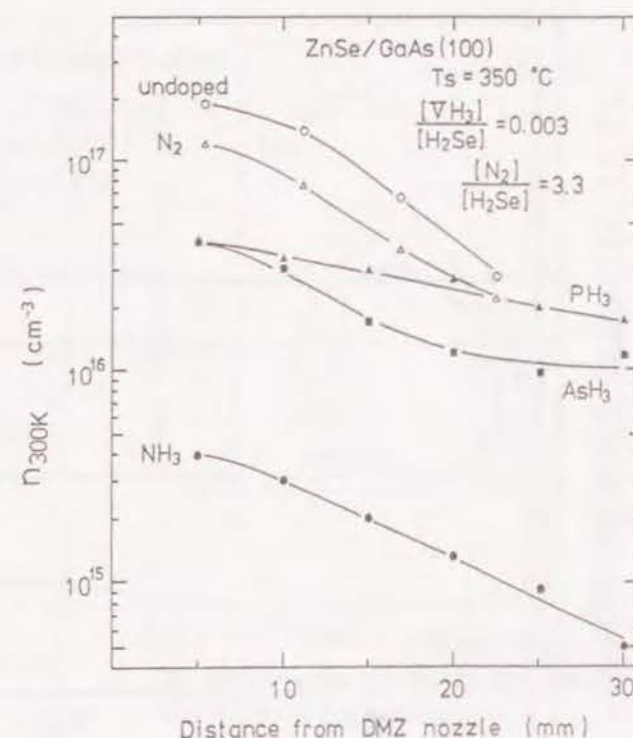


図6.1 V族の水素化物やN₂を添加してTs = 350 °Cで作製したZnSeエピタキシャル成長層の300 Kでのキャリア濃度n_{300K}のDMZノズルからの距離依存性。ZnSe層の組成がZn過剰となる成長条件下では、少量V族の水素化物の添加でn_{300K}は大幅に減少する。特にノズルに近い所、すなわちVI/II比が小さいところで減少が著しい。

表6.1 V族の水素化物やN₂の添加効果を調べたときの成長条件

基板	Cr.0 添加絶縁性 GaAs(100)	
基板温度	350 °C	
送り込んだ DMZ 流量	29	μmol/min
送り込んだ H ₂ Se 流量	67	μmol/min
送り込んだ VH ₃ 流量	0.2	μmol/min
送り込んだ N ₂ 流量	223	μmol/min
真空度	0.4 Torr	
成長時間	1 h	

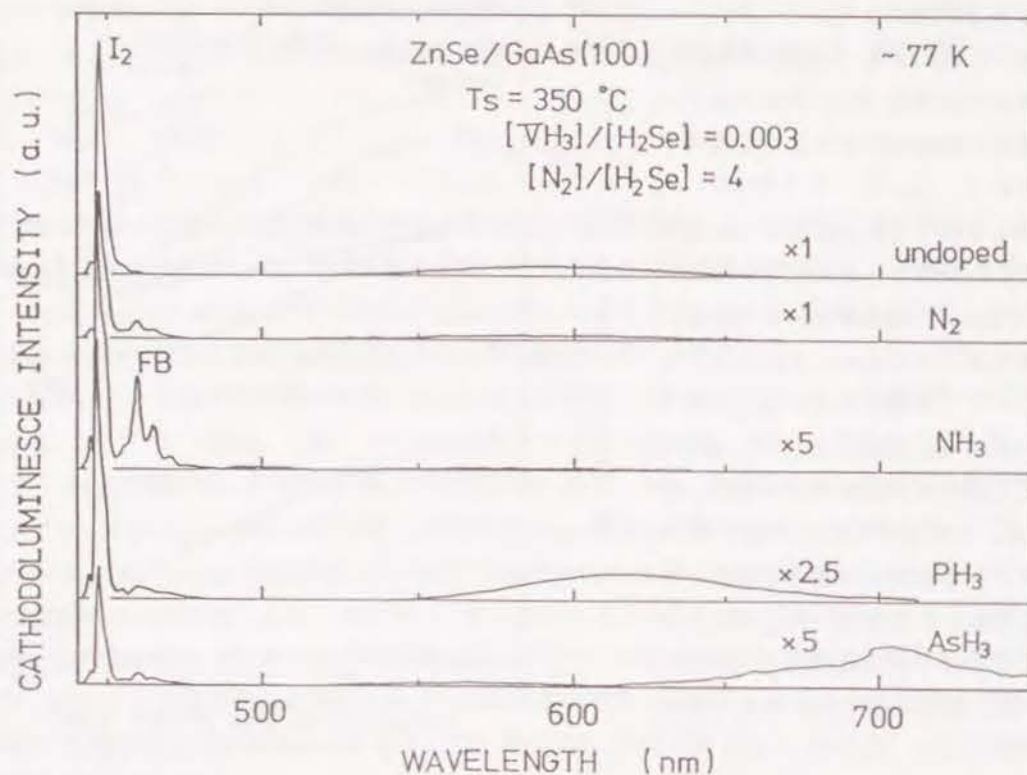


図 6.2 V族の水素化物や N_2 を添加して $T_s = 350^\circ\text{C}$ で作製した ZnSe エピタキシャル成長層の 77 K でのカソードルミネッセンススペクトル。 N は浅い、 P , As は深いアクセプター準位を主に形成する。

と思われる。このような成長条件下では V 族の水素化物を少量添加すると n_{300K} は急激に減少し、V 族元素がアクセプターとして働いていることが分かる。特に、 NH_3 の場合は n_{300K} が大きく減少し、最も効率よくアクセプターとして取り込まれている。また、 PH_3 や AsH_3 の添加ではっきりとみられるが、DMZ ノズルに近いほど、即ち、VI/II 比が小さいほど、 n_{300K} の減少率が高い。これは V_{Se} ができやすい条件ほど Se 位置に V 族元素不純物が入り易いことに対応していると思われる。

図 6.2 はこれらの試料の典型的な CL スペクトルである。 N_2 や NH_3 では浅いアクセプターによる FB 発光が明らかに増加し、深い準位からの発光はほとんど観測できないが、 PH_3 の場合は 610 nm 付近の、 AsH_3 の場合は 700 nm 付近の深い準位が関与した発光が強くなり、 P や As は主に深いアクセプター準位を形成すると思われる。以上のように、 N は浅いアクセプター準位を形成し、取り込まれる効率も P や As に比べて大きいので、次に電気的特性や発光特性の NH_3 添加量依存性を調べた。

図 6.3 に NH_3 添加がキャリア濃度 n の温度依存性に、図 6.4 にホール移動度 μ の温度依存性に及ぼす影響を示した。また図 6.5 にこれらの試料の CL スペクトルを示した。これら

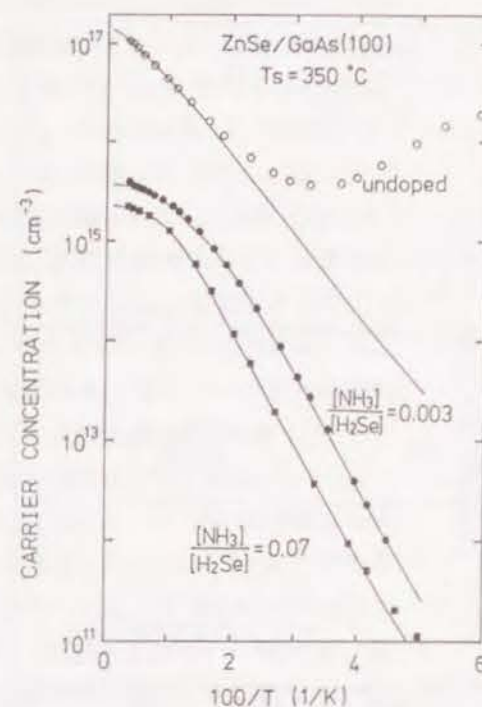


図 6.3 キャリア濃度 n の温度依存性に及ぼす NH_3 添加効果。無添加 ZnSe 層は Zn 過剰な組成をしている。実線はフィッティングした結果。得られたドナー濃度等は図 6.6 に示す。

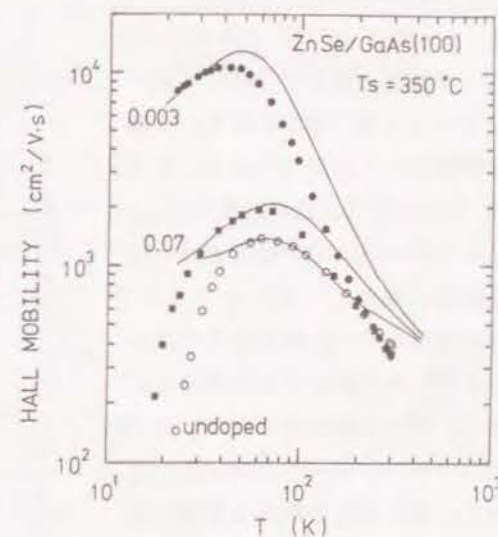


図 6.4 ホール移動度 μ の温度依存性に及ぼす NH_3 添加効果。 NH_3 を少量添加すると低温の移動度が大幅に増加する。実線はフィッティングした結果。得られたドナー濃度等は図 6.6 に示す。

の試料は NH_3 以外はほぼ同じ条件下で成長させたものである。無添加 ZnSe 層は $n_{300K} = 1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で、 μ が 60 K 付近と比較的高い温度で最大となり、 μ_{max} もあまり大きくなく、30 K 以下では不純物伝導が主な伝導機構となっている。また、発光特性では I_2 発光が強く、580 nm 付近の深い準位が関係したブロードな発光もある。第 4 章で述べたように、これらの電気的特性、発光特性は共にこの ZnSe 層の組成が Zn 過剰であり、 V_{Se} が多く含まれていることを示している。この成長条件下に NH_3 を少量添加すると電気的特性も発光特性も大きく変化する。多くの研究者が NH_3 をドーピングガスとして N 添加 ZnSe エピタキシャル成長層を作製している。N を高濃度に添加するために NH_3 を H_2Se と同程度添加している。しかし、報告されている I_2 と FB (または D-A 対) 発光強度比は、これは励起強度依存性があり直接比較は出来ないが、 $[NH_3]/[H_2Se] = 0.07$ で作製した試料の発光強度比と同程度である。^{25,150,170,172} これは、5-4 節で述べたように、不純物の取り込まれ率が組成に大きく依存するためと思われる。

NH_3 を少量 ($[NH_3]/[H_2Se] = 0.003$) 流して作製した試料では、 $n_{300K} = 3.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と少なく、低温でも不純物伝導は現れない。 μ は、室温付近では、無添加 ZnSe 層の μ と同程度で

あるが、低温では著しく増加し、 $\mu_{\max} = 10600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。この μ_{\max} の値はいままで ZnSe エピタキシャル成長層で報告されている電子移動度としては最大である。また、40 K 付近と言う、低い温度で μ_{\max} が得られている。発光特性では、 I_2 発光強度は減少し、浅い N アクセプターが関与した FB 発光とそのフォノンレプリカがはっきりと現れる。また I_2 ピーク幅も狭くなり、Ex 発光ピークが I_2 ピークとはっきりと分離し、深い準位の発光も非常に弱くなる。このように電気的特性も発光特性も共にこの ZnSe 層が高純度であることを示している。NH₃ の添加により、浅い N アクセプターが無添加の ZnSe 層より多量に取り込まれていることが発光特性から分かるが、成長中に取り込まれる全アクセプター量は減少している。

NH₃ 流量を増すと、浅い N アクセプターによる FB 発光は増加する。 $[\text{NH}_3]/[\text{H}_2\text{Se}] = 0.07$ 流して作製した試料では、FB 発光ピーク強度は

I_2 発光ピーク強度の 40 倍以上にもなっている。このことは浅い N アクセプターが多量に取り込まれていることを示している。また、FB ピークの増加に伴って 580 nm 付近の深い準位の発光も増加している。電気的特性では NH₃ 流量を増すと $n_{300\text{K}}$ は減少するものの、減少割合は小さくなる。また、低温では不純物伝導が現れるようになり、 μ が 60 K 付近で最大となり、 μ_{\max} もあまり大きくない。低温で不純物伝導が現れるようになることは NH₃ 流量を増すとドナー濃度 N_D が増加していることを示している。不純物伝導はドナー間を電子がホッピングにより移動することによって生じる伝導であり、ドナー間距離が小さくなると指数関数的に大きくなるからである。 $n_{300\text{K}}$ の減少割合が小さくなること、 μ が高い温度で最大となり、 μ_{\max} もあまり大きくないことも NH₃ 流量を増すとアクセプター濃度 N_A だけでなく N_D も増加していることを示している。

第 3 章で述べた方法により n や μ の温度依存性から N_D や N_A を評価した結果を図 6.6

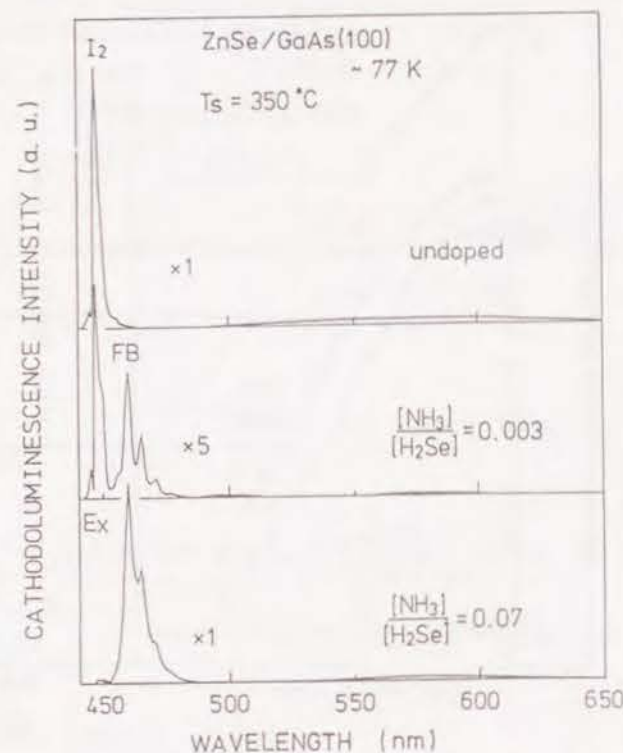


図 6.5 CL スペクトルに及ぼす NH₃ 添加効果。組成が Zn 過剰になる成長条件下では、少量の NH₃ 添加で浅い N アクセプターが有効に取り込まれる。

に示す。低 VI/II 比条件下で NH₃ を少量添加すると、 N_D も N_A 減少する。 N_D の減少は Se 位置に N が入るため、 V_{Se} が減少するとして理解できる。 N_A の減少は MOVPE 成長に特有な炭素汚染に関連した現象と思われるが、次節で述べる。NH₃ 流量を増加させると $n_{300\text{K}}$ は減少するが、 N_A だけでなく N_D も増加する。 N_A の増加は浅い N アクセプターの増加として理解できるが、増加するドナー種の起源は不明である。しかし、 $[\text{NH}_3]/[\text{H}_2\text{Se}] = 0.003$ で作製した試料では $N_D = 5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であることから、 V_{Se} は $5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下と減少しており、これが NH₃ 流量と共に再び増加するとは考えにくいことである。同様に、原料の DMZ や H₂Se、及び成長環境から取り込まれるドナー性不純物も

$[\text{NH}_3]/[\text{H}_2\text{Se}] = 0.003$ で作製した試料では $5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下と少ないことから、原料や成長環境からのドナー性不純物が NH₃ 流量と共に再び増加することも考えにくいことである。

また NH₃ ガス中に含まれているドナー性不純物は、その可能性は否定しきれないものの、添加している NH₃ が微量であることから、主要な役割を果たしているとは思われない。

NH₃ は分解しにくく、ZnSe に取り込まれにくいと言われている。しかし、 $[\text{NH}_3]/[\text{H}_2\text{Se}] = 0.07$ で作製した試料では浅い N アクセプターによる FB 発光が非常に強く、 $N_A = 1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であることから判断して、浅い N アクセプター濃度は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度は含まれていると思われる。また NH₃ 流量を更に増やせばもっと多量に添加できると思われる。 $[\text{NH}_3]/[\text{H}_2\text{Se}] = 0.003$ で作製した試料では $N_D = 5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であることから、NH₃ 流量の増加により N_D が増加しなければ、バックグラウンドのドナー濃度より高濃度に浅い N アクセプターを添加できると思われる。しかし、NH₃ 流量を増加させるとアクセプターだけでなく浅いドナー濃度も増加していることから単に NH₃ 流量を増加させても p 型反転は起こらないと思われる。

NH₃ 流量の増加により、浅いドナーが増加する原因としては水素の影響、または拡張欠陥と

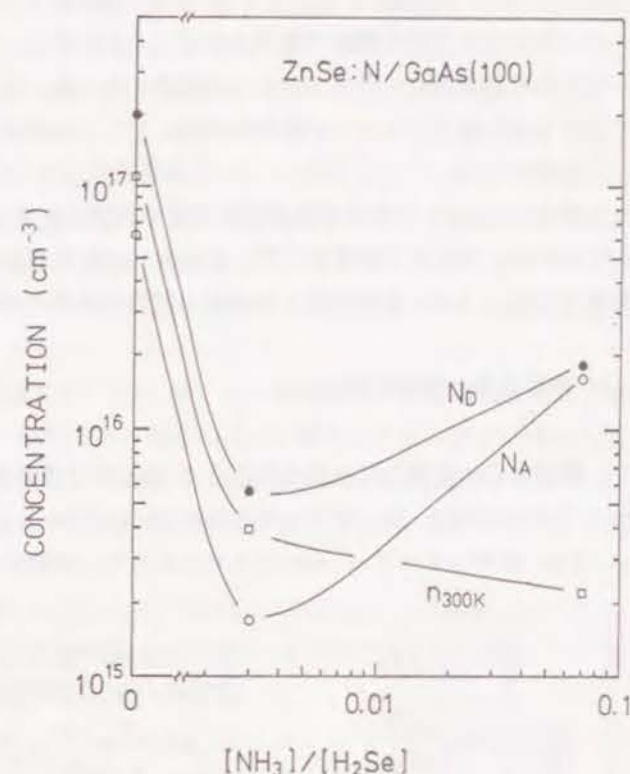


図 6.6 300 K でのキャリア濃度 $n_{300\text{K}}$ 、ドナー濃度 N_D 、アクセプター濃度 N_A の NH₃ 添加量依存性。NH₃ 添加量が少ないときは N_D 、 N_A 共に減少するが、添加量が増加すると N_A だけでなく N_D も増加する。

関連した N の可能性がある。図 6.4 で見られるように、これらの試料の低温での移動度は大きい、室温付近の移動度は理論値よりずいぶん小さく、拡張欠陥が多く含まれていると思われる。成長初期の島状成長の島が大きくなり結合するとき、Zn 過剰な組成であるなら、Zn 面と Zn 面が結合しなければならない可能性がある。¹⁷⁴⁾ このような双晶境界は結合面に沿って成長していくと思われる。このような Zn-Zn の双晶境界には N は入りやすく、Zn-N-Zn の結合を形成すると思われる。N は完全結晶中では両性不純物とは考えられないが、拡張欠陥面と関連した N は浅いドナーとなる可能性を否定しきれない。低抵抗 p 型 ZnSe 層を作製するためには室温の移動度の大きい ZnSe 層を作製する技術の開発や水素の役割を調べるのが重要と思われる。

6-3 成長機構と炭素汚染

組成が Zn 過剰になる成長条件下に NH_3 を少量添加すると μ_{\max} は必ず大きくなる。¹⁷³⁾ 図 6.7 は無添加と NH_3 を流したときの ZnSe 層の μ_{\max} と $n_{300\text{K}}$ の関係を示したものである。ZnSe 層厚はすべて $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるので、移動度は層厚には依存しないと思われる。⁹²⁾

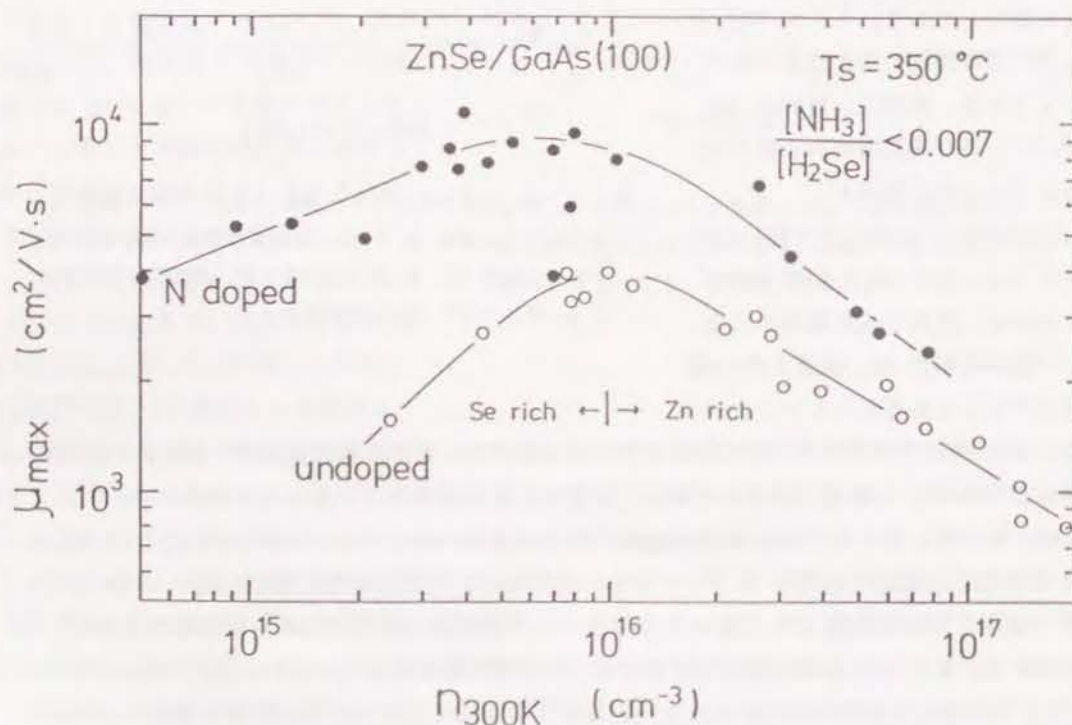


図 6.7 NH_3 を少量添加したときの、50 K 付近に現れる移動度の最大値 μ_{\max} と 300 K でのキャリアー濃度 $n_{300\text{K}}$ の関係。少量の NH_3 添加で μ_{\max} はほぼ 2 倍増加する。

無添加 ZnSe 層の $n_{300\text{K}}$ は VI/II 比により、N 添加 ZnSe 層の $n_{300\text{K}}$ は VI/II 比と NH_3 流量により制御している。ここで $[\text{NH}_3]/[\text{H}_2\text{Se}] < 0.01$ である。無添加 ZnSe 層の μ_{\max} に比べて N 添加 ZnSe 層の μ_{\max} はほぼ 2 倍になっている。無添加 ZnSe 層の μ_{\max} の最大値が $n_{300\text{K}} = 1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ で $4000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であるのに比べて、N 添加 ZnSe 層の μ_{\max} の最大値は $n_{300\text{K}} = 5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ で $10000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。 $n_{300\text{K}}$ が小さいところで μ_{\max} が大きい試料が得られるのは NH_3 を添加すると高純度な ZnSe 層ができることを意味している。不純物を添加した方が高純度の ZnSe 層ができるのは一見すると不思議な現象である。しかし、MOVPE 法では不純物である C の化合物が多量に存在しており、C が成長層中に取り込まれるかどうかは成長層の品質に大きな影響を及ぼすと思われる。

NH_3 の添加により低温の移動度が増加することは DMZ の分解機構と深く関連していると思われる。4-2 節で述べたように組成が Zn 過剰である無添加 ZnSe 層中のアクセプター種は C_{Se} の可能性が高いと思われる。 NH_3 を添加すると高純度な ZnSe 層ができるのは逆に C が主な不純物であることを暗示している。DMZ のメチル基が単に離脱すると CH_3 は CH_4 に比べ結合解離

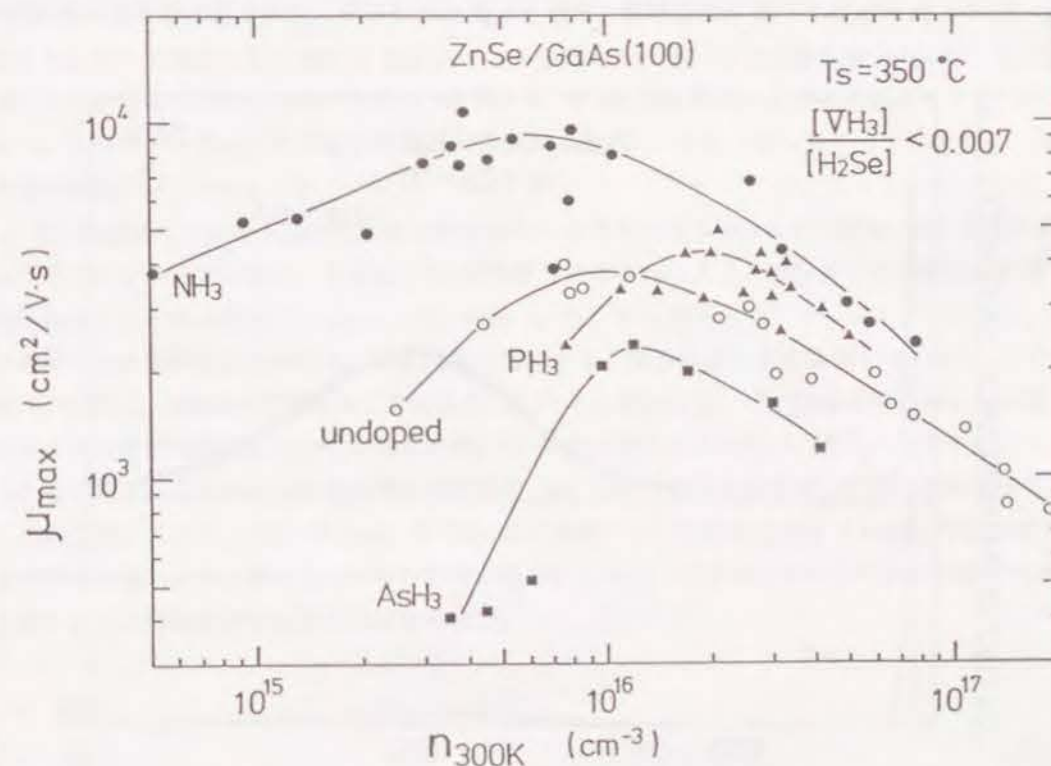


図 6.8 V 族の水素化合物を少量添加したときの 50 K 付近に現れる移動度の最大値 μ_{\max} と 300 K でのキャリアー濃度 $n_{300\text{K}}$ の関係。 NH_3 添加では μ_{\max} が増加するが PH_3 や AsH_3 では増加しない。

エネルギーが小さいため炭素汚染の原因になりやすいと思われる。5-3 節で述べたように、DMZ 流量が多く H_2 流量が少ない場合、成長速度が小さく、成長層の特性も良くない。DMZ 流量が多く H_2Se や H_2 流量が少ないため、H が不足し、DMZ が分解しにくいと思われる。また DMZ から脱離した CH_3 が安定な CH_4 に成りにくいため、炭素汚染が多く、特性が良くないと思われる。水素が ZnSe 層の成長速度を増加させたり、品質に影響を及ぼすことは吉川らも報告している。71) 彼らは、DMZ と DMS_{Se} を原料とした光 MOVPE 法において、 $T_s = 380^\circ C$ では、水素がなければ成長しないのに、水素分圧を高くするほど成長速度が増加し、成長中に取り込まれる不純物量も減少すると報告している。 $GaAs$ 、 $^{97.175-177}$ InP 、 $^{178-179}$ $ZnSe$ $^{52.173.188}$ の MOVPE 成長において、高移動度のエピタキシャル成長層は、著者が知る限り、V、VI 族原料として必ず AsH_3 、 PH_3 、 H_2Se を用いて作製されている。これも原料中の水素が炭素汚染の低減に大きな役割を果たしていることを示唆している。

NH_3 の添加により μ_{max} が著しく増加するが、 PH_3 や AsH_3 はどうであろうか。これらのガスを少量添加し成長させたときの ZnSe 層の μ_{max} と n_{300K} の関係を図 6.8 に示した。 NH_3 を流した場合 μ_{max} が増加するのに比べ、 PH_3 では余り変化せず、 AsH_3 では逆に減少している。 AsH_3 や PH_3 は NH_3 に比べ平均結合解離エネルギーが小さいため、分解し易く原子状水素を発生

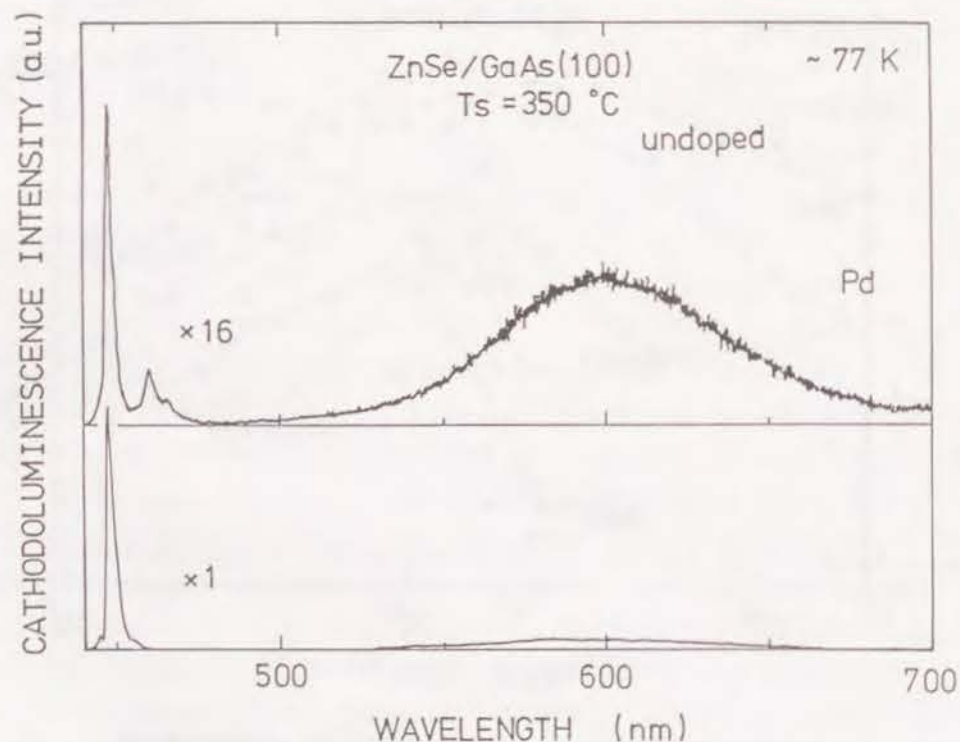


図 6.9 Pd 箔を DMZ 用チューブに挿入して作製した ZnSe エピタキシャル成長層の CL スペクトル。

させ易いにも拘らず、なぜ移動度に余り影響を及ぼさないのだろうか。この原因としては二つの可能性が考えられる。一方の可能性は DMZ との反応性が NH_3 で最も強いと思われることである。図 6.1 で示したように、一定流量の水素化物を添加しても、 n_{300K} の減少率が NH_3 で最も大きくなっているのも NH_3 との反応性が強いことと関連していると思われる。他方の可能性は DMZ を気相中で分解させた場合、炭素汚染の可能性が増えると思われることである。気相中で両方のメチル基をメタンにして取り去ることは困難であり、 CH_3Zn 等のラジカルが発生すると予想されるからである。以下で述べる実験はこのことに関連していると思われる。

DMZ と水素が流れるセンターチューブに Pd 箔 ($1.5 \times 50 \times 0.5 \text{ mm}^3$) を挿入して ZnSe を成長させた。Pd 箔は基板直前まで挿入しており、ほぼ基板温度である $350^\circ C$ になっていると思われる。図 6.9 に Pd 箔から 6 mm 程度しか離れていないところで成長させた無添加 ZnSe 層の CL スペクトルを示す。比較のために Pd 箔を入れないで成長させた場合の CL スペクトルも示す。Pd 箔を挿入して成長させた ZnSe 層では、発光強度が 1 桁以上減少し、自由励起子発光は見えなくなり、深い準位の関与した発光が相対的に強くなる。また FB 発光と思われる発光が 459.5 nm 付近に現れる。また電気的特性も高抵抗になってしまう。このように発光特性も電気的特性も Pd 箔を挿入すると劣化する。しかし、Pd 箔から遠ざかるに従い、劣下の程度は減少する。Pd 箔を入れないで成長させた場合は DMZ ノズルから離れるに従い発光強度は減少するが、Pd 箔を挿入して成長させた場合は逆になる。Pd 箔から 30 mm 程度離れたところで成長させた ZnSe 層の CL スペクトルでは自由励起子発光ピークも I_2 発光ピークからはっきりと分離するし、深い準位の発光も多くなる。

Pd 箔表面上では分子状水素が原子状水素になることは良く知られているが DMZ がどのようなになるかは分かっていない。しかし、Pd 箔を挿入することにより、DMZ はより分解した状態で基板に到達すると思われる。Giapis らは H_2Se と DMZ を基板前方でクラッキングした場合、炭素に束縛された励起子発光が現れ、炭素汚染が増加すると思われることを報告しているが、 $^{165)}$ Pd 箔を挿入した場合は丁度このことに対応していると思われる。Pd 箔によって発生した種々のラジカルが気相中で安定な分子になるため、Pd 箔から遠ざかるに従い、劣下の程度が減少していると思われる。このことは基板近傍の気相中で DMZ が分解すると成長層の特性に悪影響を及ぼすことを示唆している。 PH_3 や AsH_3 が NH_3 ほど特性により影響を及ぼさないのは気相中で DMZ を分解させ易いことに関係している可能性がある。しかし、以上のことはまだまだ実証すべき点も多くあり、今後の研究に待たねばならない。

6-4 結語

ZnSe 層の組成が Zn 過剰になる成長条件下では、V 族の水素化物を少量添加することにより、キャリア濃度が著しく減少し、アクセプターが有効に取り込まれること、発光特性から N は浅い、P、As は深いアクセプター準位を形成することを示した。また NH_3 を少量添加すると、低温の移動度が大幅に増加することを明らかにし、 NH_3 の H が CH_3 を安定な CH_4 にすることにより、

炭素汚染が低減されるためと推論した。しかし、 PH_3 や AsH_3 の添加では低温の移動度は増加しなかった。

NH_3 を少量添加すると高純度な ZnSe 層を作製できるが、 NH_3 流量を増加させるとアクセプターだけではなく浅いドナーも増加し、p 型には転換しなかった。低抵抗 p 型 ZnSe 層を作製するためには、室温の電子移動度の大きい ZnSe 層を作製する技術の開発と水素の役割を調べることが重要であることを指摘した。

第 7 章 ヘテロ接合素子への応用とその特性

7-1 緒言

前章までに、不純物を添加しなくても、原料の VI/II 比や基板温度を変化させることにより、 $10^6 \Omega \text{cm}$ 以上の高抵抗から $10^{-2} \Omega \text{cm}$ の低抵抗の ZnSe 層を GaAs 基板上にエピタキシャル成長可能であること、また、この原因が化学量論的組成からのずれに起因していることを明らかにした。本章では、不純物を添加しなくても、 Zn 過剰な組成にすれば低抵抗層が、 Se 過剰な組成にすれば高抵抗層が作製できることを積極的に利用し、ヘテロ接合発光素子の可能性を探る。即ち、 Zn 添加 p 型 $\text{GaAs}(100)$ 基板上に低抵抗 n 型 ZnSe 層をエピタキシャル成長させ、p-n ヘテロ接合に逆バイアスを印加し、なだれ増倍 (impact ionization) 機構を利用した発光素子を作製し、その発光特性等を調べる。次に、成長中に Zn が GaAs 基板中へ拡散し易く、界面近傍で組成が Se 過剰である高抵抗 ZnSe 層ができ易いことを利用し、 Si 添加 n 型 $\text{GaAs}(100)$ 基板上に薄い高抵抗 ZnSe 層、低抵抗 n 型 ZnSe 層を積層し、トンネル効果を利用した n-i-n 型ヘテロ接合発光素子を試作し、その発光特性等を調べる。

7-2 p-n ヘテロ接合素子

第 5 章で述べたように、基板温度 $T_s \leq 350^\circ \text{C}$ では、不純物を添加しなくても、低抵抗 n 型 ZnSe 層をエピタキシャル成長させることができる。また、エピタキシャル成長する基板温度領域では、原料の VI/II 比が一定でも、基板温度を低くするほど低抵抗層が得られる。そこで、 Zn 添加 p 型 $\text{GaAs}(100)$ 基板 ($p = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\rho \sim 2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$) 上に $T_s = 300^\circ \text{C}$ 、VI/II ~ 3 で無添加の低抵抗 n 型 ZnSe 層 ($n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\rho \sim 2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$) を約 $4 \mu \text{m}$ エピタキシャル成長させた。その後 In を GaAs , ZnSe 面に接着し、水素気流中、 300°C 、10 分間熱処理し、オーミック電極を形成した。このようにして約 $4 \times 4 \text{ mm}^2$ の大きさの p 型 GaAs - n 型 ZnSe ヘテロ接合素子を作製した。

図 7.1 に、このヘテロ接合素子の室温、77 K での I-V 特性、及び、エネルギーバンド図を示す。 GaAs - ZnSe ヘテロ接合では伝導帯の不連続 ($\Delta E_c: 0.01 \sim 0.12 \text{ eV}$) が価電子帯の不連続 ($\Delta E_v: 1.13 \sim 1.24 \text{ eV}$) に比べて非常に小さいため、電子は正孔に比べ、流れやすい。^{181, 182)} 平衡状態ではフェルミレベルが一致するため、内蔵電位は 1.4 eV 程度である。p 型 GaAs に約 1 V の電圧を印加すると電子に対する障壁はほとんど無くなり、電子は ZnSe 側から GaAs 側へ急激に流れるようになる。このような状態でエレクトロルミネッセンス (EL) スペクトルを測定すると 830 nm 付近の p 型 GaAs からの発光だけが観測される。このことから電流の担い手が電子であることが分かる。一方、p 型 GaAs 側を 6 V 程度負に印加すると、p-n 接合は降伏現象を示す。77 K より 300 K の方が降伏電圧が大きくなっていることから、この降伏現象はなだれ増倍機構によるものと思われる。このような条件下では ZnSe の発光が観測される。

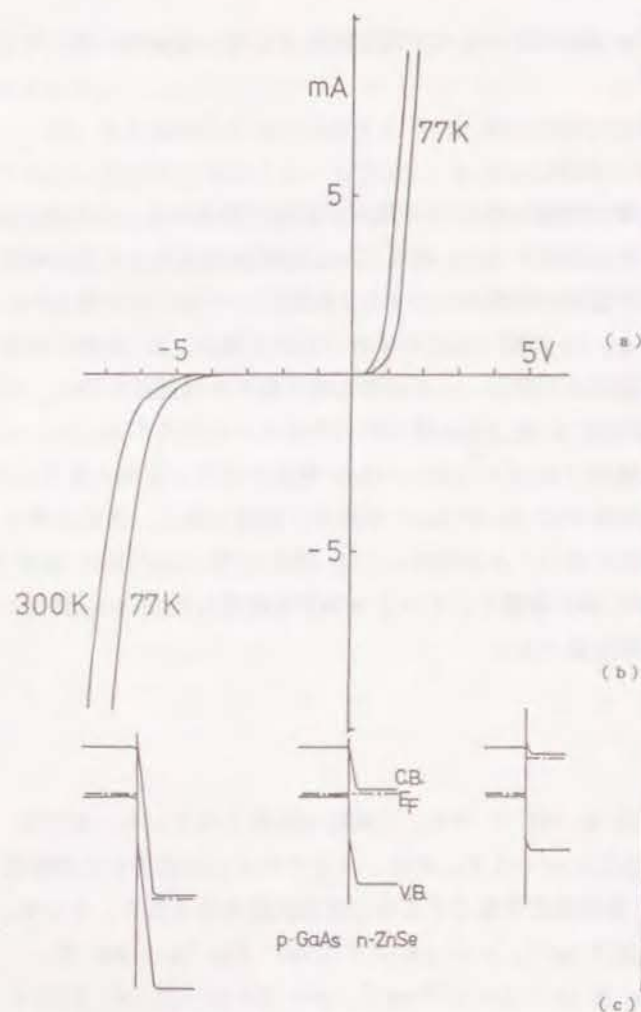


図 7.1 p 型 GaAs - n 型 ZnSe ヘテロ接合素子の I-V 特性とエネルギーバンド図。

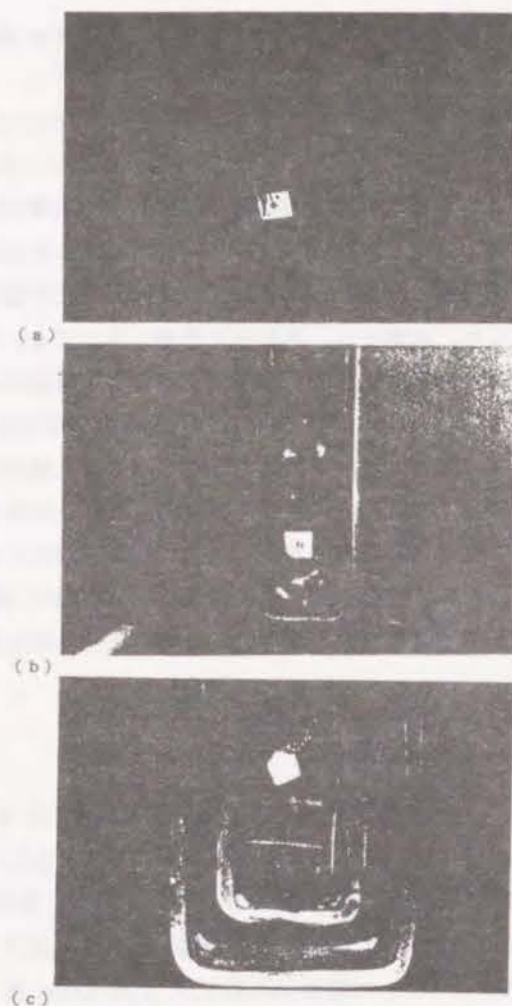


図 7.2 p 型 GaAs - n 型 ZnSe ヘテロ接合素子の発光の様子。(a), (b) は室温、(c) は 77 K。

図 7.2 に、室温と 77 K での発光の様子を示す。室温では青白く、77 K では黄色く、安定に発光する。発光は全面にわたってほぼ一様に発光しており、77 K では明るい室内でもはっきりと確認でき、GaP 赤色発光ダイオードと同等な明るさがある。図 7.3 に、ZnSe 側を正にして 7.8 V, 100 mA 流したときの、室温の EL スペクトルを示す。室温ではバンドギャップが 2.68 eV (463 nm) と狭くなるのに対応して、発光スペクトルも 475 nm 付近から立ち上がる。少し長波長側から立ち上がるのは発生するジュール熱のため、素子の温度が高くなっているためと思われる。図 7.4 に ZnSe 側を正にし、7.2 V, 90 mA 流して、77 K で測定した EL スペクトルを示す。450 nm 付近から立ち上がり、600 nm 付近をピークとするブロードな発光帯を形成している。また、840 nm 付近には GaAs からの発光も観測される。これは ZnSe 層での発光により GaAs が励

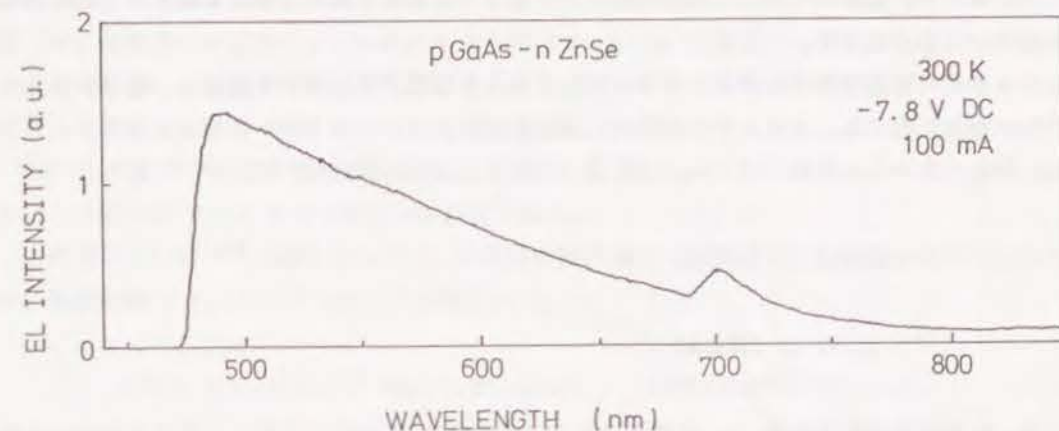


図 7.3 p 型 GaAs - n 型 ZnSe ヘテロ接合素子の室温での EL スペクトル。

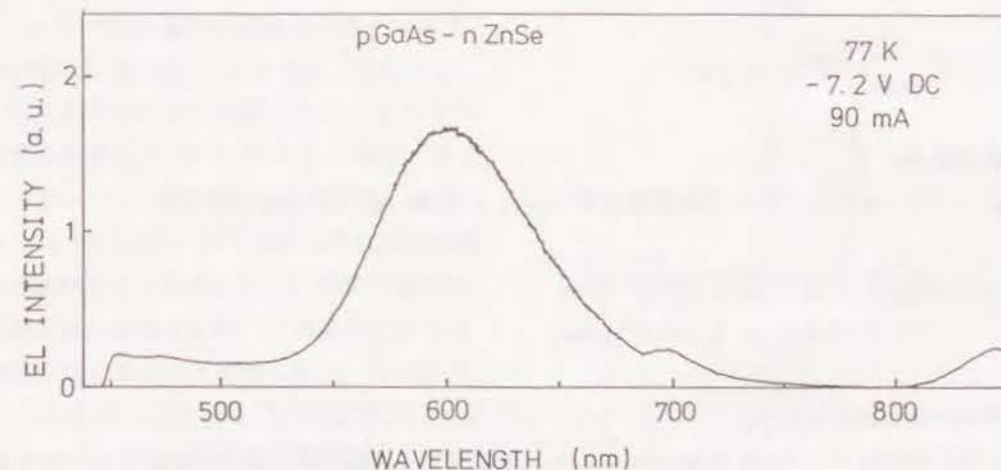


図 7.4 p 型 GaAs - n 型 ZnSe ヘテロ接合素子の 77 K での EL スペクトル。

起されるためと思われる。

このヘテロ発光素子の外部量子効率（放出フォトン数／キャリアー数）を市販の GaP 赤色発光ダイオードの外部量子効率を 4 % として見積った。即ち、受光の立体角及びモノクロメータの回折光効率を一定と仮定し、光電子増倍管の波長感度曲線を考慮して、フォトンカウンティング法により評価した。その結果、室温では 0.01 %、77 K では 0.6 % であった。光の取り出し効率を最適化すれば更に高効率のものができるとと思われる。

ZnSe 層をなだれ増倍機構により励起し、発光させるためには ZnSe 層に高電界をかけねばな

らない。以下に、室温でもなだれ増倍機構により電子・正孔対を発生させ得る電界が ZnSe 層に掛かっていることを示す。

キャリアを高電界で加速し、クーロン散乱により価電子帯の電子を励起し、電子・正孔対を発生させるためには、エネルギー保存則、運動量保存則からバンドギャップエネルギーの (3/2) 倍のエネルギーをキャリアに与えなければならないとされている。¹⁸³⁾ 即ち、

$$(1/2)mv_d^2 \geq (3/2)E_g$$

$$v_d \geq (3E_g/m)^{1/2},$$

ここで、 m は電子の有効質量、 v_d は電子のドリフト速度、 E_g はバンドギャップエネルギーである。

ZnSe では $m = 0.17 m_0$, $E_g = 2.68 \text{ eV}$ であるので $v_d \geq 2.9 \times 10^8 \text{ cm/s}$ でなければならない。また電界 E と v_d , 電子移動度 μ とには

$$v_d = \mu E,$$

の関係がある。

$\mu_{300K} = 500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 77 K での移動度を $\mu_{77K} = 4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と仮定すると

$$300 \text{ K では } E \geq 5.8 \times 10^5 \text{ V/cm},$$

$$77 \text{ K では } E \geq 7.2 \times 10^4 \text{ V/cm},$$

の電界をかけねばならない。

一方、本実験では GaAs 基板のキャリア濃度が ZnSe 層のキャリア濃度より一桁大きく、誘電率は余り変わらない ($\epsilon_{\text{ZnSe}} = 8.33$, $\epsilon_{\text{GaAs}} = 12.91$) ため、印加電圧はほとんどが ZnSe 層にかかる。また、空乏層も ZnSe 側に広がる。C-V 特性から求めた空乏層幅は約 $0.3 \mu\text{m}$ であり、この空乏層にはほぼ全印加電圧が掛かっていると思われる。それ故、この空乏層の電界は $3 \times 10^5 \text{ V/cm}$ である。この値は室温でなだれ増倍機構により電子・正孔対を発生させ得る電界値とほぼ一致しており、なだれ増倍機構により ZnSe 層が発光していることを伺わせている。

7-3 n-i-n ヘテロ接合素子

Zn は GaAs 中へ拡散し易いことはよく知られている。¹⁸⁴⁾ 高濃度に Zn を添加した p 型 GaAs を基板に使用すると成長中に Zn が基板中へ拡散しないが、Zn を添加していない GaAs 基板へは容易に拡散すると思われる。Zn が GaAs 基板中へ拡散すると、界面の ZnSe 層は Se 過

剰な組成となり、高抵抗層になると思われる。このことを利用すれば、単に n 型 ZnSe 層を n 型 GaAs 基板上にエピタキシャル成長させるだけで、n-i-n 型構造のヘテロ接合素子を作製することができる。この素子に電圧を印加すると非常に薄い界面の高抵抗層に高電界が掛かることになる。そこで Si 添加 n 型 GaAs(100) 基板 ($n = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\rho \sim 1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$) 上へ $T_s = 300^\circ\text{C}$, VI/II ~ 3 で無添加の低抵抗 n 型 ZnSe 層 ($n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\rho \sim 2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$) を 15 分間で約 $4 \mu\text{m}$ エピタキシャル成長させた。

松本によれば¹⁸⁴⁾ GaAs 中への Zn の拡散距離や濃度は温度 $T(\text{K})$ と時間 $t(\text{h})$ の関数であり、拡散距離 $d(\mu\text{m})$ は以下のように表される。

$$d = 4.55 \times 10^6 (t)^{1/2} \exp(-1.20 \text{ eV}/kT) \quad (566 \leq T \leq 726^\circ\text{C}).$$

この表式が 300°C でも成り立つと仮定すると、

300°C , 15 分間の成長中に 10^{19} cm^{-3} の Zn が GaAs 中へ 0.7 \AA 拡散することになる。この Zn が ZnSe 層から供給されるとすると界面の高抵抗層は数十 \AA になると思われる。

以上の方法により作製した n-i-n ヘテロ接合素子の室温と 77 K での I-V 特性、及びエネルギーバンド図を図 7.5 に示す。n 型 GaAs - n 型 ZnSe ヘテロ接合であれば伝導帯の不連続が小さいため、0.1 V 程度の電圧印加で両方向に通電するが、この素子では 2.5 V 程度印加しなければ通電しない。この素子では 300 K で GaAs 側を正に電圧印加した場合約 3 V で、ZnSe 側を正に電圧印加した場合約 4 V で降伏現象を示す。また、降伏電圧は 77 K の方が大きくなっている。このことはこの降伏の機構がトンネル効果(ツェナー降伏)であることを示している。この素子では 300 K で 2 V 程度の電圧印加で少し電流が流れ始めている。これは高抵抗層が非常に薄いため、伝導帯の電子がトンネル効果により流れるためと思われる。降伏電圧を印加するとどちらを正にしても、ZnSe 層からの発光が観測される。

図 7.6 にこの素子の 77 K での EL スペ

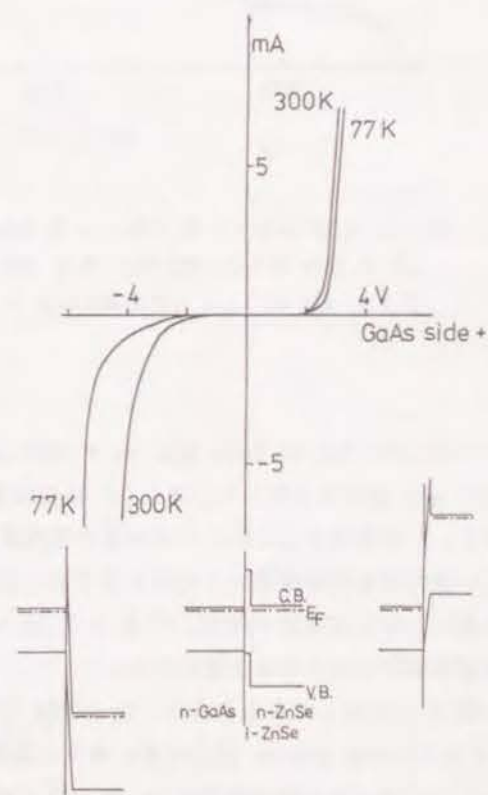


図 7.5 n 型 GaAs - i 型 ZnSe - n 型 ZnSe ヘテロ接合素子の I-V 特性とエネルギーバンド図。

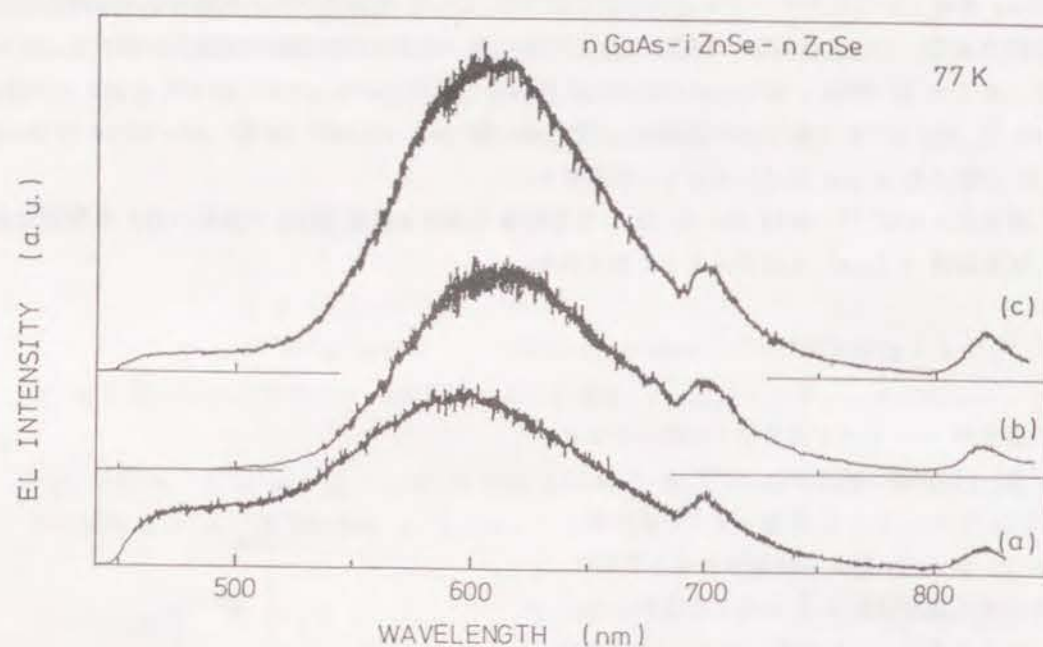


図 7.6 n 型 GaAs - i 型 ZnSe - n 型 ZnSe ヘテロ接合素子の 77 K での EL スペクトル。
(a) は ZnSe 側を正に電圧印加 (6 V, 100 mA)、(b) は GaAs 側を正に電圧印加 (3.9 V, 100 mA)、(c) は交流電圧印加 (5.4 V, 120 mA)。

クトルを示す。(a) は ZnSe 側に +6 V (100 mA) 電圧を印加したとき、(b) は GaAs 側に +3.9 V (100 mA) 電圧を印加したとき、(c) は交流電圧 (5.4 V, 120 mA) を印加したときのスペクトルである。この素子でも、p-n ヘテロ接合発光素子と同様な、ほぼ一様な面発光が得られた。また、明るい室内でも十分確認できる明るさであった。しかし、この素子の外部量子効率も電圧印加方法の違いに拘らずほぼ一定で、77 K で 0.04 % と余り高いものではない。これは電流の主成分が伝導帯の電子であるためと思われる。

図 5.1 に示してあるように、 $T_s = 300^\circ\text{C}$ で成長させた無添加 ZnSe エピタキシャル膜の CL スペクトルは 600 nm 付近の深い準位の発光が強いものの、バンド端発光も強く現れている。しかし、ヘテロ接合発光素子の EL ではバンド端発光はピークを形成しない。これは GaAs と ZnSe の界面付近での発光であるため、格子不整合による界面準位が再結合中心等になっているためと思われる。

不純物を添加しなくても、ZnSe の組成が Zn 過剰になれば低抵抗 n 型に、Se 過剰になれば高抵抗になることを積極的に利用して、二種類のヘテロ接合型発光素子を作製し、その発光特性等を調べた。即ち、一つは Zn 添加 p 型 GaAs 基板上に Zn 過剰な低抵抗 n 型 ZnSe 層をエビタキシャル成長させ、なだれ増倍機構を利用した p 型 GaAs - n 型 ZnSe ヘテロ接合型発光素子である。他方は GaAs 中へ Zn が拡散し易く、界面近傍では Se 過剰な組成に成り易いことを利用して、Si 添加 n 型 GaAs 基板上に Zn 過剰な低抵抗 n 型 ZnSe 層を作製する。Zn 添加していない GaAs 基板では、単に低抵抗 ZnSe 層を成長させるだけで、界面層は高抵抗層となり、n-i-n 型構造をしたヘテロ接合型発光素子となる。この素子では高抵抗層が非常に薄いため、トンネル効果により通電し、発光する。

非常に簡単な方法により、安定に動作する面発光型の発光素子が作製できることを明らかにし、化学量論的組成からのずれと電気的特性との関連を発光デバイスに応用した例を示した。

本論文では、第2章から第7章にわたり、減圧 MOVPE 法により、種々の成長条件で、GaAs(100) 基板上にヘテロエピタキシャル成長させた ZnSe 層の電気的特性と発光特性に関する研究を行い、数多くの新しい知見を得た。以下に得られた結果を要約する。

第2章では、ZnSe の化学量論的組成からのずれと電気的、光学的特性との関連を調べるのに、減圧 MOVPE 法が簡便で、有力であることを述べ、一回の成長実験で作製した試料から、物性の原料流量比依存性に関する情報が得られることを述べた。また、成長速度が成長表面近傍の原料流量比のよい指標となることを述べた。即ち、

1. DMZ と H_2Se を原料とした減圧 MOVPE 法では、前駆反応を低減させるため、原料を分離供給し基板直前で混合する。このため、原料比や膜厚の制御性が悪くなり、一般には欠点とされているが、反応管に導入された DMZ が気相中の分子との衝突により発散し希薄になることを利用すると、一回の成長実験で原料流量比が一樣に変化している条件下で ZnSe 層が作製できることを指摘した。
2. 反応管を横型にし、細長い GaAs 基板上に ZnSe を成長させ、成長後分割することにより、基板表面処理、原料や成長環境の清浄度、成長条件等の再現性に由来する、異なった成長実験間の物性のバラツキを最少限にでき、特別に純度の良い原料を用いなくても、組成と物性との関連を調べることができることを明かにし、MOVPE 装置を設計、制作した。
3. 反応管に導入された DMZ が発散により、希薄になることを利用して原料流量比を変える場合、必然的に、成長速度や膜厚も変化する。しかし、基板温度 $T_s \geq 350^\circ C$ では、電気的特性や発光特性に成長速度依存性が現れず、また、膜厚が十分厚ければ ($\geq 3 \mu m$)、ヘテロエピタキシャル成長であることに起因する物性の膜厚依存性も現れないことを明かにし、一回の成長実験で作製した試料から、物性の VI/II 比依存性を求めるのに一般性があることを明かにした。
4. H_2Se 流量が比較的多く、真空度、基板温度、雰囲気等の条件が一定の下では成長速度は DMZ の実質的な流量に依存し、その成長表面近傍の $[H_2Se]/[DMZ]$ 流量モル比 (VI/II 比) のよい指標となり、異なった成長実験間の VI/II 比の比較も可能であることを明かにした。
5. GaAs(100) 基板上に成長させた ZnSe 層はエピタキシャル成長していることを X 線回折法、電気的特性、へき開断面写真から明かにし、X 線二結晶法で調べた ZnSe/GaAs(100) 層の (400) 回折線のロッギングカーブの半値幅は 80-200 秒であり、この広がり方は方位分布に起因するものであることを明かにした。

第3章では、基板温度 $T_s = 350^\circ C$ で成長させた無添加 ZnSe/GaAs(100) エピタキシャル層の電気的特性の温度依存性 ($15 \leq T \leq 300 K$)、発光特性、及び、 N_2 ガスによる N 添加効率の VI/II 比依存性を調べた。これらの物性は相互に関連し、共に明確な VI/II 比依存性を示した。ま

た、電気的特性の温度依存性からドナー濃度 N_D 、アクセプター濃度 N_A を評価する方法について述べた。即ち、

1. 不純物を故意に添加しなくても、VI/II 比の増加と共に ZnSe 層の 300 K での比抵抗 ρ_{300K} は単調に増加し、300 K でのキャリアー濃度 n_{300K} は単調に減少し、 $70 \leq \rho_{300K} \leq 0.9 \Omega cm$, $2 \times 10^{15} \leq n_{300K} \leq 2 \times 10^{17} cm^{-3}$ の n 型伝導を示すことを明らかにした。また VI/II > 50 では絶縁性の ZnSe 層ができることを明らかにした。
2. 50 K 付近に現れるホール移動度の最大値 μ_{max} は VI/II ~ 7 で最大となり、 $\mu_{max} = 4000 cm^2/Vs$ もの ZnSe 層が得られた。また、VI/II ~ 7 で中性ドナーに束縛された励起子 (I_2) 発光強度や自由電子とアクセプターに束縛されたホールの再結合による (FB) 発光強度が最少になることを明らかにした。
3. VI/II ~ 7 を境として FB 発光エネルギーが異なっており、VI/II ≤ 5 では活性化エネルギー $E_a = 112 meV$ の、VI/II ≥ 10 では $E_a = 123 \sim 130 meV$ のアクセプターが混入し、それぞれの濃度が VI/II ~ 7 より離れるにしたがって多くなることを明らかにした。
4. N_2 ガスをドーパントガスとしたとき、VI/II ≤ 5 では、VI/II 比の減少と共に、浅い N アクセプターによる FB 発光強度が増加するが、VI/II ≥ 10 では、浅い N アクセプターによる FB 発光は観測できないことを明らかにした。
5. VI/II ≥ 10 では、キャリアー濃度が小さいが、移動度も小さく、低温でも移動度は大きく成らず、ホール効果の測定ではノイズが多くなり、発光特性でも高 VI/II 比ほど全発光強度が減少し、拡張欠陥に束縛された励起子発光と推測されている Y 発光が強くなることを明らかにした。
6. 室温の移動度が大きいからと言って低温の移動度が大きいとは限らないことを明らかにした。
7. キャリアー濃度や移動度の温度依存性から、 N_D , N_A を評価する際、不純物伝導が現れ始める温度を明らかにしなければならないことを指摘した。これは、化合物半導体では一般に不純物濃度が高く、低温で不純物伝導が支配的になるためである。低温での移動度にフィッティングすることにより、不純物伝導が現れ始める温度を評価し、 N_A を求めた。この値を用いて、キャリアー濃度の温度依存性にフィッティングすることにより、 N_D とドナーのイオン化エネルギーを評価した。
8. 電子移動度は極性光学的フォノン、音響学的フォノンによる変位ポテンシャル、音響学的フォノンによるピエゾ効果、イオン化不純物の各散乱項をボルツマン方程式に入れ、繰り返し法で解いて計算した。積層欠陥や転位等の拡張欠陥による散乱が室温付近では特に重要であることを指摘した。

第4章では、無添加 ZnSe エピタキシャル成長層の電気的特性から、ドナー濃度 N_D 、アクセプター濃度 N_A の VI/II 比依存性を求め、発光特性や N_2 ガスを用いた N 添加効率の VI/II 比依存性をも考慮し、ドナー、アクセプター種の起源について考察した。VI/II 比によっては内因性の格子欠陥も外因性の不純物も主なドナー種となり得ること、また化学量論的組成からのずれが電

気的特性や発光特性を左右することを明らかにした。即ち、

1. VI/II ≤ 5 では、VI/II 比の減少と共に N_D , N_A が増加し、補償度 $N_A/N_D \sim 0.3$ と一定であった。VI/II ≥ 10 では、VI/II 比の増加と共に N_D , N_A が増加するが、 N_A の増加が急激で、補償度はほぼ 1 になる。また、 $10 > \text{VI/II} > 5$ では、 N_D , N_A は最少になっている。この N_D , N_A の VI/II 比依存性は I_2 , FB 発光強度の VI/II 比依存性と良く一致していることを明らかにした。
2. この三つの VI/II 比領域では、主なドナー、アクセプター種の起源は異なっており、VI/II ≤ 5 では、 V_{Se} が主なドナー種、 C_{Se} が主なアクセプター種と思われること、 $10 > \text{VI/II} > 5$ では、原料から由来する種々の不純物が主なドナー、アクセプター種と思われること、VI/II ≥ 10 では、 III_{Zn} が主なドナー種、 V_{Zn} が関係した欠陥が主なアクセプター種と思われることを明らかにした。
3. 組成が Zn 過剰である ZnSe 層では $n_{300K} > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であり、 μ_{300K} が比較的大きいこと、全発光強度や I_2 発光強度も強く、 $E_g = 112 \text{ meV}$ のアクセプターが関与する FB 発光が観測でき、 γ 発光強度が弱いという特徴があることを明らかにした。また、Zn 過剰な組成になるほど、 n_{300K} は大きく、無添加で $n_{300K} > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の ZnSe 層も作製可能であることを明らかにした。
4. 化学量論的組成の ZnSe 層では、 $10^{15} < n_{300K} < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ で、 $\mu_{max} \sim 4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と大きいことが μ_{300K} は比較的小さいこと、また発光特性では I_2 , FB 発光が弱いことを明らかにした。化学量論的組成の ZnSe 層では、成長中に取り込まれる不純物量は最少であるが、 $T_s = 350^\circ\text{C}$ では、拡張欠陥が入り易いことを明らかにした。
5. 組成が Se 過剰である ZnSe 層では、 $n_{300K} < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ で μ_{300K} や μ_{max} は小さく、Se 過剰な組成になるほど、高抵抗になること、全発光強度は弱い、 $E_g = 123 \sim 130 \text{ meV}$ のアクセプターが関与する FB 発光や γ 発光が相対的に強くなること、また、拡張欠陥が高濃度に形成されることを明らかにした。
6. N_2 ガスは DMZ や H_2Se の分解過程に影響せず、分解するのは微量であり、N は ZnSe 中に取り込まれると浅いアクセプター準位を形成し、発光特性から容易に検出できる。このため、 N_2 ガスにより N 添加できるかどうかは、ZnSe 層の組成が化学量論的組成からどちらにずれているかを評価する有力な手段であることを明らかにした。

第 5 章では、基板温度 T_s が高くなるに従い、ZnSe エピタキシャル成長層の組成が Se 過剰になることを、種々の基板温度で成長させた ZnSe 層の電気的特性、発光特性、 N_2 ガスによる N 添加効率、及び $T_s = 400^\circ\text{C}$ で作製した ZnSe 層の物性の VI/II 比依存性から明らかにした。また、成長温度が高くなるに従い、ZnSe の組成が Se 過剰になると仮定すると、従来報告されている不純物の添加効率が組成依存性の観点から素直に理解できることを指摘した。即ち、

1. $T_s \leq 350^\circ\text{C}$ では、VI/II 比によりエピタキシャル成長層の組成を制御できるが、 $T_s \geq 375^\circ\text{C}$ では DMZ 流量を多くしても Zn 過剰な ZnSe 層の作製は困難であることを明らかにした。
2. ZnSe 層の組成が Zn 過剰になる成長条件下ほど、IV～VII 族元素不純物が Se 位置に、Se 過剰

になる成長条件下ほど、I～IV 族元素不純物が Zn 位置に取り込まれ易いと思われるが、基板温度が高くなるに従い、組成が Se 過剰になるとすると、報告されている N, Cl, Br, I, Al 等の不純物の添加効率の基板温度依存性を矛盾なく説明できることを明らかにした。

3. 高温成長では高抵抗になり易い原因が、組成が Se 過剰になり、 V_{Zn} が多量にできるためであり、Zn 融液処理による低抵抗化が Se 過剰な組成を化学量論的組成にすることと深く関連していることを指摘した。
4. $T_s \leq 450^\circ\text{C}$ では、GaAs 基板からの Ga の拡散は ZnSe 成長層の物性にほとんど影響しないことを明らかにした。

第 6 章では、 NH_3 , PH_3 , AsH_3 が ZnSe 層の電気的特性、発光特性に及ぼす影響を調べると共に、ZnSe 層の成長機構と炭素汚染の関連性について述べた。即ち、

1. ZnSe 層の組成が Zn 過剰になる成長条件下で NH_3 を少量添加すると、低温の移動度が 2 倍程度大きくなり、 $\mu_{max} \sim 10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の ZnSe 層を $20 \mu\text{m/h}$ 以上の成長速度で作製できることを明らかにした。この μ_{max} の値はエピタキシャル成長層としてはいままで報告されている中で最大である。
2. ZnSe 層の組成が Zn 過剰になる成長条件下では、浅い N アクセプターが有効に取り込まれることを明らかにした。
3. NH_3 流量を増加させると、浅い N アクセプター濃度が増加するが、浅いドナー濃度も増加し、p 型転換は起こらないことを明らかにした。水素の影響を調べ、拡張欠陥濃度を低減することが低抵抗 p 型 ZnSe の作製に重要であることを指摘した。
4. 成長表面上で DMZ のメチル基をメタンにして取り去ることが炭素汚染の少ない良質な成長層を作製する方法であり、成長表面上に原子状水素を十分供給することが炭素汚染の少ない ZnSe 層を作製するのに有効であることを示唆した。

第 7 章では、不純物を添加しなくても、組成が Zn 過剰になるほど低抵抗に、Se 過剰になるほど高抵抗になることを積極的に利用し、二種類のヘテロ接合素子を作製し、その発光特性等を調べた。即ち、一方は Zn 添加 p 型 GaAs(100) 基板上に低抵抗 n 型 ZnSe 層をエピタキシャル成長させ作製した、p 型 GaAs - n 型 ZnSe ヘテロ接合素子であり、他方は、Zn を添加していない GaAs 基板へは成長中に Zn が拡散し易く、界面近傍で ZnSe 成長層が Se 過剰な組成に成り易いことを利用して、Si 添加 n 型 GaAs(100) 基板上に高抵抗層、低抵抗 n 型 ZnSe 層を成長させた、n-i-n ヘテロ接合素子である。その結果、

1. p-n ヘテロ接合素子はなだれ増倍機構により、n-i-n ヘテロ接合素子はトンネル効果により降伏し、ZnSe 層中で電子・正孔対を発生させることを明らかにした。
2. GaAs 基板上に Zn 過剰な組成の ZnSe 層をエピタキシャル成長させるだけの簡便な方法により、安定な、面発光型の発光素子を作製し、無添加でも、十分に低抵抗の ZnSe 層ができていることを明らかにした。

3. 電子、正孔が発散する方式の発光素子であり、ヘテロ界面近傍での発光であるため、発光色は室温で青白色、77 K で黄色ではあるが、外部量子効率が 77 K で 0.6 %、室温で 0.01 % もあることを明らかにした。

以上のように、青色 LED やレーザ等の光電子デバイス材料として重要な II-VI 族化合物半導体 ZnSe の物性制御には組成制御が重要であることを MOVPE 法を用いて明らかにした。組成制御することにより不純物添加効率を制御できることなど、本研究で得られた成果が半導体工学の中で重要な分野である光エレクトロニクスの発展に貢献したものと結論できる。

謝 辞

本論文を結ぶにあたり、懇切な御指導、御鞭撻を賜りました京都大学藤田茂夫教授に心から御礼申し上げます。

また、京都大学佐々木昭夫教授、松波弘之教授には本論文をまとめるにあたり、御指導を頂きました。深く感謝の意を表します。

大阪府立大学河村孝夫教授には、本論文につき、御指導と励ましのお言葉を頂き、ここに深く感謝します。

大阪府立大学北川通治教授には、大阪府立放射線中央研究所に入所以来、格子欠陥や電気伝導に関する研究を通じ、御指導いただき、また公私にわたり常に心暖まる励ましと数多くの御助言を頂きました。ここに衷心より深く感謝します。

著者が大阪府立放射線中央研究所に在職中、御指導を賜りました、元第 1 部長吉田俊夫博士に感謝します。

大阪府立大学福田久衛教授、川端啓介教授、多幡達夫教授、岡本信一教授には、本論文につき、励ましのお言葉を頂き、ここに深く感謝します。

大阪府立大学伊藤進夫講師には、X 線二結晶法により、結晶性の評価をして頂いたのをはじめ、常に心暖まる励ましと数多くの御助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

大阪府立放射線中央研究所元第 1 部長盛山武祥博士には、自作された精巧なカソードルミネッセンス測定装置の使用の便宜を与えて頂きました。この装置の御陰で、発光強度比較も精度良く測定できました。ここに御礼申し上げます。

質量分析装置の使用の便宜を与えて下さいました、大阪府立大学堀井豊一講師、岡田聡講師に御礼申し上げます。

大阪府立大学川野忠技師には、有機金属気相成長装置の制作に際し、反応管をはじめ、多くのガラス工作をして頂きました。著者が有機金属気相成長法を用いて ZnSe のエピタキシャル成長の研究を始める動機も、氏の卓越した技量にあったことを申し添え、ここに深く感謝します。

諸先輩には一方ならぬ御支援を頂きました。大阪府立大学庄野吉彦助教授、藤野隆弘講師、岡喬講師には、公私にわたり常に心暖まる励ましと数多くの御助言を頂きました。ここに深く感謝します。

参考文献

- 1) M. Aven and R. E. Halsted: Phys. Rev. **137**(1964)A228.
- 2) M. Aven: J. Appl. Phys. **42**(1971)1204.
- 3) A. G. Fischer: J. Electrochem. Soc. **117**(1970)41C.
- 4) B. J. Fitzpatrick, C. J. Werkhoven, T. P. McGee III, P. M. Harnack, S. P. Herko, R. N. Bhargava and P. J. Dean: IEEE Trans. Electron. Devices **ED-28**(1981)440.
- 5) W. Stutius: Appl. Phys. Lett. **38**(1981)352.
- 6) T. Yao, M. Ogura, S. Matsuoka and T. Morishita: Jpn. J. Appl. Phys. **22**(1983)L144.
- 7) S. Fujita, Y. Matsuda and A. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **23**(1984)L360.
- 8) K. Ohkawa, T. Mitsuyu and O. Yamazaki: J. Appl. Phys. **62**(1987)3216.
- 9) A. Kamata, T. Uemoto, M. Okajima, K. Hirahara, M. Kawachi and T. Beppu: J. Cryst. Growth **86**(1988) 285.
- 10) N. Shibata, A. Ohki and S. Zembutsu: Jpn. J. Appl. Phys. **27**(1988)L251.
- 11) A. Yoshikawa, H. Nomura, S. Yamaga and H. Kasai: Jpn. J. Appl. Phys. **27**(1988) L1948.
- 12) G. Rivaud, M. P. Denaut, H. Garem and J. C. Desoyer: Phys. Status Solidi a **73** (1982)401.
- 13) V. V. Aristov, A. V. Zaretskii, Yu. A. Osipyan, V. F. Petrenko, G. K. Strukova and I. I. Khodos: Phys. Status Solidi a **75**(1983)101.
- 14) 竹内伸 : 応用物理 **57**(1988)1341.
- 15) J. Nishizawa, K. Itoh, Y. Okuno and F. Sakurai: J. Appl. Phys. **57**(1985)2210.
- 16) J. Nishizawa, R. Suzuki and Y. Okuno: J. Appl. Phys. **59**(1986)2256.
- 17) M. A. Haase, H. Cheng, J. M. DePuydt and J. E. Potts: J. Appl. Phys. **67**(1990)448.
- 18) J. Ren, K. A. Bowers, B. Sneed, D. C. Dreifus, J. W. Cook, Jr. and J. F. Schetzina and R. M. Kolbas: Appl. Phys. Lett. **57**(1990)1901.
- 19) K. Ohkawa and T. Mitsuyu: J. Appl. Phys. **70**(1991)439.
- 20) R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt and M. A. Haase: Appl. Phys. Lett. **57**(1990)2127.
- 21) M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt and H. Cheng: Appl. Phys. Lett. **59**(1991)1272.
- 22) J. L. Merz, K. Nassau and J. W. Shiever: Phys. Rev. **B8**(1972)1444.
- 23) R. N. Bhargava, R. J. Seymour, B. J. Fitzpatrick and S. P. Herko: Phys. Rev. **B20** (1979)2407.
- 24) H. Tews, H. Venghaus and P. J. Dean: Phys. Rev. **B19**(1979)5178.
- 25) W. Stutius: Appl. Phys. Lett. **40**(1982)246.
- 26) P. J. Dean, W. Stutius, G. F. Neumark, B. J. Fitzpatrick and R. N. Bhargava: Phys. Rev. **B27**(1983)2419.
- 27) G. Mandel: Phys. Rev. **134**(1964)A1073.
- 28) R. S. Title, G. Mandel and F. F. Morehead: Phys. Rev. **136**(1964)A300.
- 29) G. Mandel and F. F. Morehead and P. R. Wagner: Phys. Rev. **136**(1964)A826.
- 30) K. Kosai, B. J. Fitzpatrick, H. G. Grimmeiss, R. N. Bhargava and G. F. Neumark: Appl. Phys. Lett. **35**(1979)194.
- 31) G. F. Neumark: J. Appl. Phys. **51**(1980)3383.
- 32) C. Werkhoven, B. J. Fitzpatrick, S. P. Herko, R. N. Bhargava and P. J. Dean: Appl. Phys. Lett. **38**(1981)540.
- 33) 井垣謙三: 固体物理 **17**(1982)97.
- 34) H. Otsuka, K. Ishida and J. Nishizawa: Jpn. J. Appl. Phys. **8**(1969)632.
- 35) R. M. Logan and D. T. J. Hurle: J. Phys. & Chem. Solids **32**(1971)1739.
- 36) J. M. Parsey, Y. Nanishi, J. Lagowski and H. C. Gatos: J. Electrochem. Soc. **129**(1982)388.
- 37) D. E. Holmes, R. T. Chen, K. R. Elliott and C. G. Kirkpatrick: Appl. Phys. Lett. **40**(1982)46.
- 38) L. B. Ta, H. M. Hobgood, A. Rohatgi and R. N. Thomas: J. Appl. Phys. **53**(1982) 5771.
- 39) I. Fujimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **23**(1984)L287.
- 40) J. Nishizawa, S. Shinozaki and K. Ishida: J. Appl. Phys. **44**(1973)1638.
- 41) J. Nishizawa and Y. Okuno: IEEE Trans. Electron. Devices **ED-22**(1975)716.
- 42) G. D. Watkins: Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Semiconductors, Dubrovnik, 1976, Inst. Phys. Conf. Ser. No. **31**(1977)p. 95.
- 43) II-VI Compounds 1982, ed. S. J. C. Irvine, B. Lunn, J. B. Mullin and J. Woods (North-Holland, Amsterdam, 1982) Durham [J. Cryst. Growth **59**].
- 44) II-VI Compounds 1985, ed. Y. Marfaing, R. Triboulet, B. Lunn and J. B. Mullin (North-Holland, Amsterdam, 1985) Aussois [J. Cryst. Growth **72**].
- 45) II-VI Compounds 1987, ed. R. P. Ruth, Y. Marfaing, J. B. Mullin and J. Woods (North-Holland, Amsterdam, 1987) Monterey [J. Cryst. Growth **86**].
- 46) II-VI Compounds 1989, ed. I. Broser, H.-E. Gumlich, J. Gutowski and J. B. Mullin (North-Holland, Amsterdam, 1989) Berlin(West) [J. Cryst. Growth **101**].
- 47) II-VI Compounds 1991, to be published (North-Holland, Amsterdam) Okayama(Japan) [J. Cryst. Growth suppl.].
- 48) J. Berkowitz and W. A. Chupka, J. Chem. Phys. **48**(1968)5743.
- 49) W. Stutius: Appl. Phys. Lett. **33**(1978)656.
- 50) P. Blanconnier, M. Cerclet, P. Henoc and A. M. Jean-Louis, Thin Solid Films **55**

- (1978)375.
- 51) A. Yoshikawa, K. Tanaka, S. Yamaga and H. Kasai: Jpn. J. Appl. Phys. **23**(1984) L773.
 - 52) K. P. Giapis, D.-C. Lu and K. F. Jensen: Appl. Phys. Lett. **54**(1989)353.
 - 53) B. Cockayne and P. J. Wright: J. Cryst. Growth **68**(1984)223.
 - 54) J. B. Mullin, S. J. C. Irvine, J. Giess and A. Royle: J. Cryst. Growth **72**(1985)1.
 - 55) J. B. Mullin, D. J. Cole-Hamilton, S. J. C. Irvine, J. E. Hails, J. Giess and J. S. Gough: J. Cryst. Growth **101**(1990)1.
 - 56) H. M. Manasevit: Appl. Phys. Lett. **12**(1968)156.
 - 57) H. M. Manasevit: J. Electrochem. Soc. **118**(1971)647.
 - 58) H. M. Manasevit, F. M. Erdmann and W. I. Simpson: J. Electrochem. Soc. **118**(1971)1864.
 - 59) H. M. Manasevit and W. I. Simpson: J. Electrochem. Soc. **120**(1973)135.
 - 60) H. M. Manasevit and W. I. Simpson: J. Electrochem. Soc. **118**(1971)644.
 - 61) H. M. Manasevit: J. Cryst. Growth **22**(1974)125.
 - 62) 安田隆、原和彦、三石巖、柊元宏 : 応用物理 **55**(1986)1024.
 - 63) A. P. Roth and D. F. Williams: J. Electrochem. Soc. **128**(1981)2784.
 - 64) P. J. Wright, R. J. M. Griffiths and B. Cockayne: J. Cryst. Growth **66**(1984)26.
 - 65) A. Kamata, H. Hirahara, M. Kawachi and T. Beppu: Extended Abstracts of the 17th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo(1985)p. 233.
 - 66) I. Suemune, K. Yamada, H. Masato, Y. Kan and M. Yamanishi: Appl. Phys. Lett. **54**(1989)981.
 - 67) S. Fujita, A. Tanabe, T. Sakamoto, M. Isemura and S. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. **26**(1987)L2000.
 - 68) S. Fujita, A. Tanabe, T. Sakamoto, M. Isemura and S. Fujita: J. Cryst. Growth **93**(1988)259.
 - 69) S. Fujita, F. Y. Takeuchi and S. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. **27**(1988)L2019.
 - 70) T. Yasuda, Y. Koyama, J. Wakitani, J. Yoshino and H. Kukimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **28**(1989)L1628.
 - 71) A. Yoshikawa, T. Okamoto, T. Fujimoto, K. Onoue, S. Yamaga and H. Kasai: Jpn. J. Appl. Phys. **29**(1990)L225.
 - 72) N. Mino, M. Kobayashi, M. Konagai and K. Takahashi: J. Appl. Phys. **59**(1986)2216.
 - 73) K. Morimoto: J. Appl. Phys. **64**(1988)4951.
 - 74) W. Stutius and F. A. Ponce: J. Appl. Phys. **58**(1985)1548.
 - 75) W. Stutius: J. Cryst. Growth **59**(1982)1.
 - 76) W. Stutius: J. Appl. Phys. **53**(1982)284.
 - 77) P. J. Dean: Phys. Status Solidi a **81**(1984)625.
 - 78) N. Itoh and K. Okamoto: J. Appl. Phys. **63**(1988)1486.
 - 79) F. Ernst and P. Pirouz: J. Appl. Phys. **64**(1988)4526.
 - 80) D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, A. J. Smith and J. C. Tramontana: J. Appl. Phys. **61**(1987)1856.
 - 81) P. D. Brown, G. J. Russell and J. Woods: J. Appl. Phys. **66**(1989)129.
 - 82) A. Yoshikawa, A. Sirai, S. Yamaga and H. Kasai: Jpn. J. Appl. Phys. **25**(1986)673.
 - 83) N. Shibata, A. Ohki and S. Zembutsu: Jpn. J. Appl. Phys. **26**(1987)1305.
 - 84) H. Mitsuhashi, I. Mitsuishi, M. Mizuta and H. Kukimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **24**(1985)L578.
 - 85) T. Yao: Jpn. J. Appl. Phys. **25**(1986)L544.
 - 86) H. A. Mar and R. M. Park: J. Appl. Phys. **60**(1986)1229.
 - 87) J. E. Potts, H. Cheng, S. Mohapatra and T. L. Smith: J. Appl. Phys. **61**(1987)333.
 - 88) K. Mohammed, D. A. Cammack, R. Dably, P. Newbury, B. L. Greenberg, J. Petruzzello and R. N. Bhargava: Appl. Phys. Lett. **50**(1987)37.
 - 89) J. Kleiman, R. M. Park and S. B. Qadri: J. Appl. Phys. **61**(1987) 2067.
 - 90) T. Matsumoto, T. Iijima and T. Ishida: Jpn. J. Appl. Phys. **27**(1988)L892.
 - 91) S. Nakashima, A. Fujii, K. Mizoguchi, A. Mitsuishi and K. Yoneda: Jpn. J. Appl. Phys. **27**(1988)1327.
 - 92) H. van Houten, S. Colak, T. Marshall and D. A. Cammack: J. Appl. Phys. **66**(1989) 3047.
 - 93) S. Ito, T. Shinohara and Y. Seki: J. Electrochem. Soc. **120**(1973)1419.
 - 94) M. K. Watanabe, A. Tanaka, T. Udagawa, T. Nakanishi and Y. Zohta: Jpn. J. Appl. Phys. **22**(1983)923.
 - 95) L. Samuelson, P. Omling, H. Titze and H. G. Grimmeiss: J. Cryst. Growth **55**(1981)164.
 - 96) N. Kobayashi, T. Fukui and Y. Horikoshi: Jpn. J. Appl. Phys. **21**(1982)L705.
 - 97) K. L. Hess, P. D. Dapkus, H. M. Manasevit, T. S. Low, B. J. Skromme and G. E. Stillman: J. Electron Mater. **11**(1982)1115.
 - 98) S. Takagishi and H. Mori: Jpn. J. Appl. Phys. **22**(1983)L795.
 - 99) A. P. Roth, S. Charbonneau and R. G. Goodchild: J. Appl. Phys. **54**(1983)5350.
 - 100) J. I. Davies, R. C. Goodfellow and J. O. Williams: J. Cryst. Growth **68**(1984)10.
 - 101) V. Aebi, S. Bandy, C. Nishimoto and G. Zdasiuk: Appl. Phys. Lett. **44**(1984)1056.
 - 102) M. J. Ludowise: J. Appl. Phys. **58**(1985)R31.
 - 103) C. S. Hung: Phys. Rev. **79**(1950)727.
 - 104) H. Fritzsche and Cuevas: Phys. Rev. **119**(1960)1238.

- 105) 豊沢豊 : 物理学会誌 16(1961)370.
- 106) E. Conwell and V. F. Weisskopf: Phys. Rev. 77(1950)388.
- 107) H. Brooks: Phys. Rev. 83(1951)879.
- 108) Y. Shirakawa and H. Kukimoto: J. Appl. Phys. 51(1980)2014.
- 109) T. Tabata, R. Itoh and S. Okabe: Nucl. Instrum. Methods 103(1972)85.
- 110) S. Myhajlenko, J. L. Batstone, H. J. Hutchinson and J. W. Steeds: J. Phys. C 17(1984)6477.
- 111) R. E. Halsted, M. R. Lorenz and B. Segall: J. Phys. Chem. Solids 22(1961)109.
- 112) S. Gezei and J. Woods: J. Lumin. 10(1975)267.
- 113) G. Z. Zhong and F. J. Bryant: J. Phys. C 15(1982)3411.
- 114) K. Shahzad, J. Petruzzello, D. J. Olego, D. A. Cammack and J. M. Gaines: Appl. Phys. Lett. 57(1990)2452.
- 115) K. Morimoto: J. Appl. Phys. 66(1989)4206.
- 116) K. Morimoto, M. Kitagawa and T. Yoshida: J. Cryst. Growth 59(1982)254.
- 117) K. Morimoto and M. Kitagawa: J. Phys. Soc. Jpn. 54(1985)4271.
- 118) K. Seeger: Semiconductor Physics(Springer-Verlag, Wien, 1973)p.164.
- 119) B. R. Nag: Electron Transport in Compound Semiconductors (Springer-Verlag, Berlin, 1980).
- 120) D. L. Rode: Phys. Rev. B2(1970)4036.
- 121) H. E. Ruda: J. Appl. Phys. 59(1986)1220.
- 122) T. Yao: J. Cryst. Growth 72(1985)31.
- 123) S. Fujita, T. Yodo and A. Sasaki: J. Cryst. Growth 72(1985)27.
- 124) H. Cheng, S. K. Mohapatra, J. E. Potts and T. L. Smith: J. Cryst. Growth 81(1987)512.
- 125) J. M. DePuydt, H. Cheng, J. E. Potts, T. L. Smith and S. K. Mohapatra: J. Appl. Phys. 62(1987)4756.
- 126) T. Marshall, S. Colak and D. A. Cammack: J. Appl. Phys. 66(1989)1753.
- 127) S. M. Shibli, M. C. Tamargo, J. L. De Miguel, B. J. Skromme, R. E. Nahory and H. H. Farrell: J. Appl. Phys. 66(1989)4295.
- 128) J. C. Bouley, P. Blanconnier, A. Herman, Ph. Ged, P. Henoc and J. P. Noblanc: J. Appl. Phys. 46(1975)3549.
- 129) I. Kikuma and M. Furukoshi: Jpn. J. Appl. Phys. 20(1981)2307.
- 130) I. Kikuma and M. Furukoshi: Jpn. J. Appl. Phys. 24(1985)L941.
- 131) M. Aven and J. S. Prener: Physics and Chemistry of II-VI Compounds (North-Holland, Amsterdam, 1967).
- 132) B. C. Cavenett: Luminescence Spectroscopy, ed. M. D. Lumb(Academic Press, London, 1978) Chap. 5, p. 299.
- 133) R. N. Bhargava: J. Cryst. Growth 59(1982)15.
- 134) T. Taguchi and T. Yao: J. Appl. Phys. 56(1984)3002.
- 135) K. P. Giapis and K. F. Jensen: J. Cryst. Growth 101(1990)111.
- 136) S. Fujita, Y. Matsuda and A. Sasaki: J. Cryst. Growth 68(1984)231.
- 137) H. Ando, A. Taike, R. Kimura, M. Konagai and K. Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys. 25(1986)L279.
- 138) N. Kobayashi, Y. Shinoda and Y. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)L1728.
- 139) T. Yodo, T. Koyama, H. Ueda and K. Yamashita: J. Appl. Phys. 65(1989)2728.
- 140) P. J. Wright, P. J. Parbrook, B. Cockayne, A. C. Jones, E. D. Orrell, K. P. O'donnell and B. Henderson: J. Cryst. Growth 94(1989)441.
- 141) S. Fuke, T. Imai, S. Irisawa and K. Kuwahara: J. Appl. Phys. 67(1990)247.
- 142) 森芳文、冷水佐壽: エピタキシャル成長技術実用データ集、第1集第1分冊 MOCVD (サイエンスフォーラム、1986) p. 27.
- 143) G. C. Pimentel and R. D. Spratley: Chemical Bonding, 千原秀昭、大西俊一 訳 (東京化学同人、1974) p. 280.
- 144) X. J. Jiang, T. Hisamune, Y. Nozue and T. Goto: J. Phys. Soc. Jpn. 52(1983)4008.
- 145) M. Isshiki, T. Kyotani, K. Masumoto, W. Uchida and S. Suto: Phys. Rev. B36(1987)2568.
- 146) S. M. Huang, Y. Nozue and K. Igaki: Jpn. J. Appl. Phys. 22(1983)L420.
- 147) K. Mochizuki and K. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)1669.
- 148) A. Yoshikawa, K. Tanaka, S. Yamaga and H. Kasai: Jpn. J. Appl. Phys. 23(1984)L424.
- 149) S. Fujita, A. Tanabe, T. Kinoshita and S. Fujita: J. Cryst. Growth 101(1990)48.
- 150) A. Yoshikawa, S. Muto, S. Yamaga and H. Kasai: J. Cryst. Growth 86(1988)279.
- 151) A. Yoshikawa, H. Nomura, S. Yamaga and H. Kasai: J. Appl. Phys. 65(1989)1223.
- 152) A. Kamata, T. Uemoto, K. Hirahara and T. Beppu: J. Appl. Phys. 65(1989)2561.
- 153) P. J. Dean, and J. L. Merz: Phys. Rev. 178(1969)1310.
- 154) J. L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau and J. W. Shiever: Phys. Rev. B6(1972)545.
- 155) H. Kukimoto: J. Cryst. Growth 101(1990)953.
- 156) K. Igaki and S. Satoh: Jpn. J. Appl. Phys. 18(1979)1965.
- 157) S. Satoh and K. Igaki: Jpn. J. Appl. Phys. 20(1981)1889.
- 158) H. Roppischer, J. Jacobs and B. V. Novikov: Phys. Status Solidi a 27(1975)123.
- 159) V. Swaminathan and L. C. Greene: Phys. Rev. B14(1976)5351.
- 160) P. J. Dean, D. C. Herbert, C. J. Werkhoven, B. J. Fitzpatrick and R. N. Bhargava: Phys. Rev. B23(1981)4888.

- 161) L. M. Fraas, P. S. McLeod, L. D. Partain and J. A. Cape: J. Vac Sci. Technol. B4 (1986)22.
- 162) T. F. Kuech, M. A. Tischler, P.-J. Wang, G. Scilla, R. Potemski and F. Cardone: Appl. Phys. Lett. 53(1988)1317.
- 163) B. T. Cunningham, M. A. Haase, M. J. McCollum, J. E. Baker and G. E. Stillman: Appl. Phys. Lett. 54(1989)1905.
- 164) 小長井誠、山田功、赤塚健、深町太一、斉藤幸喜、徳光永輔、高橋清 : 応用物理 59(1990)47.
- 165) K. P. Giapis, K. P. Jensen, J. E. Potts and S. J. Pachuta: Appl. Phys. Lett. 55 (1989)463.
- 166) S. Fujita, T. Sakamoto, M. Isemura and S. Fujita: J. Cryst. Growth 87(1988)581.
- 167) T. Yokogawa, M. Ogura and T. Kajiura: Appl. Phys. Lett. 50(1987)1065.
- 168) A. Yoshikawa, S. Muto, S. Yamaga and H. Kasai: J. Cryst. Growth 93(1988)697.
- 169) H. Oniyama, S. Yamaga, A. Yoshikawa and H. Kasai: J. Cryst. Growth 93(1988)679.
- 170) A. Ohki, N. Shibata and S. Zembutsu: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)L909.
- 171) I. Suemune, K. Yamada, H. Masato, T. Kanda, Y. Kan and M. Yamanishi: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)L2195.
- 172) A. Yoshikawa, S. Muto, S. Yamaga and H. Kasai: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)992.
- 173) K. Morimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 29(1990)L1169.
- 174) J. O. Williams, T. L. Ng, A. C. Wright, B. Cockayne and P. J. Wright: J. Cryst. Growth 72(1985)155.
- 175) Y. Seki, K. Tanno, K. Iida and E. Ichiki: J. Electrochem. Soc. 122(1975)1108.
- 176) T. Nakanishi, T. Udagawa, A. Tanaka and K. Kamei: J. Cryst. Growth 55(1981)255.
- 177) S. K. Shastri, S. Zemon, D. G. Kenneson and G. Lambert: Appl. Phys. Lett. 52 (1988)150.
- 178) M. A. Di Fore-Poisson and C. Brylinski: Appl. Phys. Lett. 46(1985)476.
- 179) M. Razeghi, Ph. Maurel, M. Defour, F. Omnes, G. Neu and A. Kozacki: Appl. Phys. Lett. 52(1988)117.
- 180) A. Yoshikawa, S. Yamaga, K. Tanaka and H. Kasai: J. Cryst. Growth 72(1985)13.
- 181) W. R. Frensley and H. Kroemer: Phys. Rev B16(1977)2642.
- 182) A. D. Katnani and G. Margaritondo: Phys. Rev. B28(1983)1944.
- 183) P. A. Wolff: Phys. Rev. 95(1954)1415.
- 184) Y. Matsumoto: Jpn. J. Appl. Phys. 22(1983)829.

I. 本論文に関連した発表論文

- (1) K. Morimoto:(Origin of donor and acceptor species in undoped ZnSe grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition) J. Appl. Phys. 64(1988)4951.
- (2) K. Morimoto:(Influence of growth temperature on stoichiometry in ZnSe) J. Appl. Phys. 66(1989)4206.
- (3) K. Morimoto:(Effects of ammonia on the growth of ZnSe by metalorganic chemical vapor deposition) Jpn. J. Appl. Phys. 29(1990)L1169.
- (4) K. Morimoto:(Effects of hydrides of the group V elements on the growth of ZnSe by metalorganic chemical vapor deposition) to be published in J. Cryst. Growth

II. 本論文に関連した報告

- (1) K. Morimoto and M. Kitagawa:(Epitaxial growth of ZnSe on (110)GaAs by metalorganic chemical vapor deposition) Ann. Rept. Radiation Center Osaka Pref. 26(1985)81.
- (2) K. Morimoto:(Effects of source molar ratio on the electrical properties of ZnSe grown by MOCVD) Ann. Rept. Radiation Center Osaka Pref. 26(1985)81.

III. 本論文に関連した学会発表

1. 国際会議

- (1) "Effects of hydrides of the group V elements on the growth of ZnSe by metalorganic chemical vapor deposition" K. Morimoto, II-VI Compounds 1991, at Okayama(Japan)

2. 国内会議

応用物理学会

- (1) MOCVD 法による GaAs(110) 基板上への ZnSe のエピタキシャル成長
森本恵造、北川通治 1986 年 4 月 日本大学
- (2) 減圧 MOCVD 法で作製した無添加 ZnSe のドナー、アクセプター種の起源
森本恵造 1988 年 10 月 富山大学
- (3) 成長温度が ZnSe 膜の化学量論組成に及ぼす影響
森本恵造 1989 年 4 月 千葉大学
- (4) ZnSe の化学量論組成からのずれと電気的、光学的特性との関係
森本恵造 1990 年 3 月 東洋大学
- (5) 活性水素が ZnSe の MOCVD 成長に及ぼす影響
森本恵造 1990 年 9 月 岩手大学
- (6) MOCVD 法で作製した窒素添加 ZnSe 膜中のドナー、アクセプター濃度
森本恵造 1991 年 9 月 岡山大学

応用物理学会関西支部セミナー

- (1) 原料モル比が MOCVD - ZnSe の電気的、光学的特性に及ぼす影響
森本恵造 1988 年 3 月 大阪大学

IV. 参考資料

- (1) T. Nagatomo, Y. Nakayama, K. Morimoto and S. Shimizu: (Search for two-quantum annihilation of positrons in flight with K-shell electrons) Phys. Rev. Lett. **32**(1974)1158.
- (2) M. Kitagawa, K. Morimoto and T. Yoshida: (Effects of high energy electron-introduced acceptors on electric properties in CdS) Proceedings of the International Conference on Radiation Effects in Semiconductors (Inst. Phys. Conf. London, 1981) p. 371.
- (3) K. Morimoto, M. Kitagawa, and T. Yoshida: (Evaluation of impurity content by Hall effect analysis in CdS) J. Cryst. Growth **59**(1982)254.

- (4) K. Morimoto and M. Kitagawa: (Electrical conduction in undoped CdS at low temperatures) J. Phys. Soc. Jpn. **54**(1985)4271.
- (5) M. Kitagawa, T. Fujino and K. Morimoto: (Radiation-induced compensation effects on compound semiconductors) Proceedings of 3rd International Workshop on Future Electron Devices and Radiation Hardened Semiconductor Devices 1986, Tokyo, p. 89.
- (6) "Evaluation of Impurity Content by Hall Effect Analysis in CdS" K. Morimoto, M. Kitagawa and T. Yoshida II-VI Compounds 1982, at Durham
- (7) M. Kitagawa, K. Morimoto and T. Yoshida: (A complex recovery aspect in electron-irradiated CdS) Ann. Rept. Radiation Center Osaka Pref. **16**(1975)43.
- (8) K. Morimoto, M. Kitagawa and T. Yoshida: (Temperature dependence of carrier concentration of CdS over a wide temperature range) Ann. Rept. Radiation Center Osaka Pref. **17**(1976)56.
- (9) M. Kitagawa, K. Morimoto and T. Yoshida: (Temperature dependence of Hall mobility in CdS) Ann. Rep. Radiation Center Osaka Pref. **18**(1977)37.
- (10) M. Kitagawa, K. Morimoto and T. Yoshida: (Reaction order of the defect recovery in radiation-damaged CdS) Ann. Rep. Radiation Center Osaka Pref. **19**(1978)37.
- (11) K. Morimoto, M. Kitagawa and T. Yoshida: (Compensation dependence of impurity conduction in electron-irradiated CdS) Ann. Rep. Radiation Center Osaka Pref. **19**(1978)41.
- (12) M. Kitagawa and K. Morimoto: (Study of the lattice defects in CdS with electron irradiation) Ionizing Radiation **5**(1978)50.
- (13) M. Kitagawa, K. Morimoto and T. Yoshida: (Compensation dependence of impurity conduction in electron-irradiated CdS (II)) Ann. Rep. Radiation Center Osaka Pref. **20**(1979)79.
- (14) K. Morimoto, M. Kitagawa and T. Yoshida: (Hall mobility in electron-irradiated CdS) Ann. Rep. Radiation Center Osaka Pref. **20**(1979)83.

- (15) M. Kitagawa and K. Morimoto:(Evaluation of carrier mobility from the magnetoresistance effect in CdS) Ann. Rep. Radiation Center Osaka Pref. 21(1980)25.
- (16) M. Kitagawa, K. Morimoto, T. Fujino and T. Yoshida:(Electron irradiation effects on electrical properties of n-type GaAs) Ann. Rep. Radiation Center Osaka Pref. 22(1981)23.
- (17) T. Yoshida, T. Oka, Y. Satoh, and K. Morimoto:(Electron irradiation effects on surface of CdS crystal) Ann. Rep. Radiation Center Osaka Pref. 22(1981)27.
- (18) K. Morimoto, M. Kitagawa and T. Yoshida:(Electron mobility in CdS) Ann. Rep. Radiation Center Osaka Pref. 22(1981)35.
- (19) M. Kitagawa, K. Morimoto, S. Yoshida, K. Mitsui and Y. Yukimoto:(Effects of 10 MeV proton irradiation on electric resistivity of GaAs) Ann. Rep. Radiation Center Osaka Pref. 23(1982)27.
- (20) K. Mitsui, S. Yoshida, T. Oda, Y. Yukimoto, M. Kitagawa, K. Morimoto and T. Fujino:(52-MeV proton irradiation effects on GaAs solar cells and GaAs crystalline characteristics) Ann. Rept. Inst. Nucl. Study, Univ. Tokyo, 45(1982).
- (21) M. Kitagawa, T. Fujino and K. Morimoto:(Carrier removal rates during electron and proton irradiation in GaAs) Ann. Rep. Radiation Center Osaka Pref. 25(1984)29.
- (22) M. Kitagawa, T. Endo, Y. Dei, T. Fujino, K. Morimoto and K. Nakamura:
(Radiation-induced-compensation effects in n-type InP) Ann. Rep. Radiation Center Osaka Pref. 25(1984)29.
- (23) S. Okuda, R. Taniguchi, T. Yamamoto, K. Morimoto, T. Fujino and M. Kitagawa:
(Outline of a 30-keV ion accelerator) Ann. Rep. Radiation Center Osaka Pref. 28(1988)13.